


(19)  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 017 118 A2**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:
05.07.2000 Bulletin 2000/27

(51) Int Cl. 7: **H01L 51/20**

(21) Application number: 99310577.4

(22) Date of filing: 24.12.1999

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Designated Extension States:
AL LT LV MK RO SI

- **Ogura, Takeshi**
Nara 631-0014 (JP)
- **Kouno, Akihiko**
Osaka 581-0814 (JP)

(30) Priority: 28.12.1998 JP 37386598

(71) Applicant: **Sharp Kabushiki Kaisha**
Osaka-shi, Osaka 545-8522 (JP)

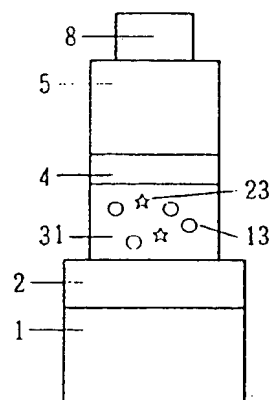
(74) Representative: **Suckling, Andrew Michael et al**
Marks & Clerk
4220 Nash Court
Oxford Business Park South
Oxford OX4 2RU (GB)

(72) Inventors:
• **Fujita, Yoshimasa**
Nara 634-0812 (JP)

(54) **Organic electroluminescent element and production method thereof**

(57) An organic electroluminescent element comprising at least a light emitting layer containing an organic light emitting material placed between an anode and a cathode, wherein the element has, between the anode and the light emitting layer, at least a hole transporting layer containing a hole transporting material and an acceptor, and an electron injection restraining layer restraining the injection of electrons from the light emitting layer into the hole transporting layer, from the anode side, and/or, between the light emitting layer and the cathode, at least an electron transporting layer containing an electron transporting material and a donor, and a hole injection restraining layer restraining the injection of holes from the light emitting layer into the electron transporting layer, from the cathode side.

Fig.1



EP 1 017 118 A2

Description

1.FIELD OF THE INENTION

[0001] The present invention relates to an organic electroluminescent element (organic EL element) and a production method thereof. More specifically, the invention relates to an organic EL element used for a display, etc., and to a production method thereof.

2.BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Recently, with the highly informational increase, a need of a low electric power consuming and light-weight display element thinner than then CRT for a full color flat display has been increased. As the display element of this kind, a non-spontaneous light-emitting type liquid crystal display (LCD), a spontaneous light-emitting type plasma display (PDP), an EL display, etc., are known.

[0003] In the above-described display elements, the EL display is classified into two types of (1) an intrinsic EL element exciting a material (light emitting material) constituting a light emitting layer by the local transfer of electrons or holes in the light emitting layer and emitting light by an alternating current electric field and (2) a charge-injection type EL element exciting a light emitting material by the injection of electrons and holes from an electrode and the recombination of them in a light emitting layer and emitting light by a direct current electric field, from the differences in the light-emitting exciting mechanisms and the constituting materials.

[0004] For the intrinsic EL element of above-described (1), a light emitting material made of an inorganic material is generally used and for the EL light emitting element of an injection type of above-described (2), a light emitting material made of an organic material is generally used. That is, there are relations that intrinsic EL element = inorganic EL element and charge injection type EL element = organic EL element.

[0005] In these elements, a display using, particularly, the organic EL element is being watched with extreme interest because the display has the features that the display is a spontaneous light emitting type, a low electric power consumption can be realized, the light-emitting color is various, etc.

[0006] Hitherto, as an example of the construction of the organic EL element, an element having a three-layer structure shown in Fig. 13 of the accompanying drawings is well known ("Appl. Phys. Lett.", 56(9), 26 February, 1990). The organic EL element of prior art shown in Fig. 13 has the construction that on a transparent substrate 1 such as a glass are successively laminated an anode 2 made of an electrode material having a large work function, such as indium-tin oxide (ITO), a hole transporting layer 3 containing a hole transporting material 13, a light emitting layer 52, an electron transporting layer 7 containing an electron transporting material 17, and a cathode 8 made of an electrode material having a small work function, such as Mg/Ag. In the organic EL element, a voltage is applied between the electrodes 2 and 8 to inject electrons and holes in the light emitting layer 52, and by releasing the recombination energy of an electron-hole pair formed in the light emitting layer as a fluorescence or a phosphorescence, a light is emitted.

[0007] As a method of producing such an organic EL element, a dry process such as a vacuum vapor-deposition method of forming film on a substrate by heat-sublimating organic materials constituting the organic EL element in vacuum and a wet process such as a Langmuir-Blodgett method (LB method) of spreading an organic material on a liquid surface as a thin film and transferring the film onto a substrate and a spin-coating method of preparing a solution by dissolving an organic material in a solvent and spin-coating the solution by dropping the solution onto a substrate, etc., are known.

[0008] However, because a coloring material used for each of the organic layers (a hole transporting layer, a light emitting layer, and an electron transporting layer) in the organic EL element has the absorption ends from a visible light region to a ultraviolet region, the band gap is 1.5 eV or higher and there scarcely exists a carrier in the inside of each organic layer at room temperature. Also, the mobility of the carrier moving in the coloring material is generally small.

[0009] By these reasons, the electric resistances of the organic layers are very high. The high-resistance characteristics of the organic layers cause voltage lowering of the element and generation of a Joule's heat and further by the causes, there occurs a problem that the light emitting efficiency and the life are lowered.

[0010] As a method of solving the problem, a method of improving the electric conductivities of the organic layers by increasing the concentration of the carrier in the inside of the hole transporting layer and the electron transporting layer in a thermal equilibrium state by doping the hole transporting layer with an acceptor 23 and the electron transporting layer with a donor 27 is proposed as shown in Japanese Unexamined Patent Publication No. HEI 4 (1992)-2907076 (Fig. 14).

[0011] However, in the above-described method, the electric conductivities of the organic layers can be improved but the carrier cannot be sufficiently confined. As the result thereof, there are problems that the light emitting efficiency is lowered and with the increase of the leaked electric current by a reverse bias, the rectification characteristics become worse.

[0012] As described above, the organic EL element strongly suggests the possibility as a full color flat panel display element of the next generation but in the production of the practical element, there are problems which must be solved.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0013] The present invention has been made for solving the above-described problems and an object of this invention is to provide an organic electroluminescent element of the construction having lowered resistances of organic layers, having a high light emitting efficiency, and being excellent in electrooptical characteristics and also to provide a production method of the organic electroluminescent element.

[0014] That is, according to an aspect of this invention, there is provided an organic electroluminescent element comprising at least a light emitting layer containing an organic light emitting material placed between an anode and a cathode, wherein the element has, between the anode and the light emitting layer, at least a hole transporting layer containing a hole transporting material and an acceptor, and an electron injection restraining layer restraining the injection of electrons from the light emitting layer into the hole transporting layer, from the anode side, and/or, between the light emitting layer and the cathode, at least an electron transporting layer containing an electron transporting material and a donor, and a hole injection restraining layer restraining the injection of holes from the light emitting layer into the electron transporting layer, from the cathode side.

[0015] Furthermore, according to another aspect of this invention, there is provided a method of producing the above-described organic electroluminescent element comprising forming each of the anode, the hole transporting layer, the electron injection restraining layer, the light emitting layer, the hole injection restraining layer, the electron transporting layer, and the cathode by a vacuum film-forming method.

[0016] These and other objects of the present application will become more readily apparent from the detailed description given hereinafter. However, it should be understood that the detailed description and specific examples, while indicating preferred embodiments of the invention, are given by way of illustration only, since various changes and modifications within the spirit and scope of the invention will become apparent to those skilled in the art from this detailed description.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0017]

Fig. 1 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 1st embodiment of this invention, Fig. 2 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 2nd embodiment of this invention, Fig. 3 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 3rd embodiment of this invention, Fig. 4 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 4th embodiment of this invention, Fig. 5 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 5th embodiment of this invention, Fig. 6 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 6th embodiment of this invention, Fig. 7 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 7th embodiment of this invention, Fig. 8 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 8th embodiment of this invention, Fig. 9 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 9th embodiment of this invention, Fig. 10 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 10th embodiment of this invention, Fig. 11 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 11th embodiment of this invention, Fig. 12 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element by the 12th embodiment of this invention, Fig. 13 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element of prior art having a 3 layer structure, and Fig. 14 is a schematic cross-sectional view showing an organic EL element of prior art doped with an acceptor and a donor.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0018] Then, the invention is described in detail.

[0019] First, as an organic EL element, there are, for example, the following constructions.

- (A) Anode/hole transporting layer/light emitting layer/cathode.
- (B) Anode/light emitting layer/electron transporting layer/cathode.
- (C) Anode/hole transporting layer/light emitting layer/electron transporting layer/cathode.

[0020] In the above-described constructions, in the organic EL elements of (A) and (C), by doping the hole transporting layer with an acceptor, the concentration of the carriers of the hole transporting layer in the thermal equilibrium state is increased and as the result thereof, the electric conductivity of the hole transporting layer is improved, whereby the resistance of the element can be lowered.

[0021] However, at applying a regular bias, because in general, the electron affinity of an acceptor is larger than that of a hole transporting material contained in the hole transporting layer, the height of the energy barrier between the hole transporting layer and the light emitting layer making a role of confining electrons in the light emitting layer is reduced. Thus, electrons cannot be efficiently confined in the light emitting layer and the recombination possibility of electrons and holes is lowered. As the result thereof, the light emitting efficiency is lowered.

[0022] For solving the problem, in this invention, the electron injection restraining layer is formed between the hole transporting layer and the light emitting layer. By the existence of the electron injection restraining layer, the height of the energy barrier making a role of confining electron in the light emitting layer can be more increased than the case of directly contacting the hole transporting layer and the light emitting layer. Accordingly, electrons can be effectively confined in the light emitting layer and in spite of that an acceptor is doped in the hole transporting layer, a high light emitting efficiency can be obtained.

[0023] Also, at applying a reverse bias, because the electron affinity of the acceptor is larger than that of the hole transporting layer, electrons are easily injected by the acceptor from the anode. Also, by easily injecting electrons into the light emitting layer from the acceptor, a leak current is increased.

[0024] On the other hand, by forming the electron injection restraining layer between the hole transporting layer and the light emitting layer as in this invention, the restraint of the injection of electrons into the light emitting layer becomes possible, whereby the occurrence of a leak current can be restrained.

[0025] That is, in this invention, the organic EL element having a low resistance and a high light emitting efficiency and being excellent in the rectification characteristics can be realized.

[0026] For the electron injection restraining layer, a known hole transporting material can be used. More preferably, to more effectively confine electrons in the light emitting layer, it is preferred that the electron affinity $Ea^{(EBL)}$ of a material constituting the electron injection restraining layer, the electron affinity $Ea^{(A)}$ of an acceptor, and the electron affinity $Ea^{(EM)}$ of a material (organic light emitting material) constituting the light emitting layer meet the following relation formula (1)

$$|Ea^{(A)}| \geq |Ea^{(EBL)}| \text{ and } |Ea^{(EM)}| \geq |Ea^{(EBL)}| \quad (1)$$

[0027] In this case, when the absolute value ($|Ea^{(A)}|$) of the electron affinity of the acceptor is smaller than the absolute value ($|Ea^{(EM)}|$) of the electron affinity of the light emitting material ($|Ea^{(A)}| < |Ea^{(EM)}|$), it becomes important that the absolute value ($|Ea^{(EBL)}|$) of the electron affinity of the material constituting the electron injection restraining layer meets the former relation of the above-described formula. On the other hand, when the absolute value ($|Ea^{(A)}|$) of the electron affinity of the acceptor is larger than the absolute value ($|Ea^{(EM)}|$) of the electron affinity of the light emitting material ($|Ea^{(A)}| > |Ea^{(EM)}|$), it becomes important that the absolute value ($|Ea^{(EBL)}|$) of the electron affinity of the material constituting the electron injection restraining layer meets the latter relation of the above-described formula. Furthermore, when the absolute value ($|Ea^{(A)}|$) of the electron affinity of acceptor is the same as the absolute value ($|Ea^{(EM)}|$) of the electron affinity of the light emitting material ($|Ea^{(A)}| = |Ea^{(EM)}|$), it becomes important that the absolute value ($|Ea^{(EBL)}|$) of the electron affinity of the material constituting the electron injection restraining layer meets both the relations of the above-described formula.

[0028] Also, because when the kinds of the materials used for the organic EL element are reduced, the material cost is more reduced, it is preferred to use the same material as the hole transporting material used for the hole transporting layer as the material of constituting the electron injection restraining layer.

[0029] Furthermore, it is preferred the thickness of the electron injection restraining layer is thinner than 30 nm. This is because, if the thickness is 30 nm or thicker, the electron injection restraining layer acts as a resistance, the improvement of the electric conductivity of the hole transporting layer side by doping the acceptor is not remarkably obtained. In addition, the thickness of the electron injection restraining layer is more preferably from 5 to 20 nm.

[0030] Then, in the above-described constitutions, in the organic EL elements of (A) and (B), by doping the electron transporting layer with a donor, the carrier concentration of the electron transporting layer in the thermal equilibrium state is increased and as the result thereof, the electric conductivity of the electron transporting layer is improved. Consequently, lowering of the resistance of the element is realized.

[0031] However, at applying a regular bias, because the ionization potential of the donor is smaller than that of the electron transporting material contained in the electron transporting layer, the height of the energy barrier between the light emitting layer and the electron transporting layer making a role of confining holes in the light emitting layer becomes

small. Thus, holes cannot be effectively confined in the light emitting layer and the recombination possibility of electrons and holes is lowered, and as the result thereof, the light emitting efficiency is lowered.

[0032] For solving the problem, in the invention, the hole injection restraining layer is formed between the light emitting layer and the electron transporting layer. By the existence of the hole injection restraining layer, the height of the energy barrier making the role of confining the holes in the light emitting layer can be more increased than the case of directly contacting the electron transporting layer and the light emitting layer. Thus, the holes can be effectively confined in the light emitting layer and in spite of that a donor is doped in the electron transporting layer, a high light emitting efficiency can be obtained.

[0033] Also, at applying a reverse bias, because the ionization potential of the donor is smaller than that of the electron transporting material, holes are easily injected by the donor from the cathode. Also, by easily injecting holes from the donor into the light emitting layer, a leak current is increased.

[0034] On the other hand, by forming the hole injection restraining layer between the light emitting layer and the electron transporting layer as in this invention, the restraint of the injection of holes into the light emitting layer become possible, whereby the occurrence of the leak current can be restrained.

[0035] That is, an organic electroluminescent element having a low resistance and a high light emitting efficiency and being excellent in the rectification characteristics can be realized.

[0036] For the hole injection restraining layer, a known electron transporting material can be used. More preferably, for more effectively confining holes in the light emitting layer, it is preferred that the ionization potential $I_p^{(HBL)}$ of the material constituting the hole injection restraining layer, the ionization potential $I_p^{(D)}$ of the donor, and the ionization potential $I_p^{(EM)}$ of the light emitting material meet following relation formula (2)

$$|I_p^{(D)}| \leq |I_p^{(HBL)}| \text{ and } |I_p^{(EM)}| \leq |I_p^{(HBL)}| \quad (2)$$

[0037] In this case, when the absolute value ($|I_p^{(D)}|$) of the ionization potential of the donor is larger than the absolute value ($|I_p^{(EM)}|$) of the ionization potential of the light emitting material ($|I_p^{(D)}| > |I_p^{(EM)}|$), it becomes important that the absolute value ($|I_p^{(HBL)}|$) of the ionization potential of the material constituting the hole injection restraining layer meets the former relation of the above-described formula.

[0038] On the other hand, when the absolute value ($|I_p^{(D)}|$) of the ionization potential of the donor is smaller than the absolute value ($|I_p^{(EM)}|$) of the ionization potential of the light emitting material ($|I_p^{(D)}| < |I_p^{(EM)}|$), it becomes important that the absolute value ($|I_p^{(HBL)}|$) of the ionization potential of the material constituting the hole injection restraining layer meets the latter relation of the above-described formula. Furthermore, when the absolute value ($|I_p^{(D)}|$) of the ionization potential of the donor is the same as the absolute value ($|I_p^{(EM)}|$) of the ionization potential of the light emitting material ($|I_p^{(D)}| = |I_p^{(EM)}|$), it becomes important that the absolute value ($|I_p^{(HBL)}|$) of the ionization potential of the material constituting the hole injection restraining layer meets both the relations of the above-described formula.

[0039] Also, because, when the kinds of the materials used for the organic EL element are reduced, the material cost can be reduced, it is preferred to use the material same as the electron transporting material used for the electron transporting layer as the material constituting the hole injection restraining layer.

[0040] Also, the thickness of the hole injection restraining layer is preferably thinner than 30 nm. If the thickness is 30 nm or thicker, the hole injection restraining layer acts as a resistance, whereby the improvement of the electric conductivity of the electron transporting layer side by doping the donor does not become remarkable. In addition, the thickness of the hole injection restraining layer is more preferably from 5 to 20 nm.

[0041] More practically, in the organic EL element of this invention, there are following constitutions.

- (1) Anode/hole transporting layer/electron injection restraining layer/light emitting layer/cathode.
- (2) Anode/hole transporting layer/electron injection restraining layer/light emitting layer/electron transporting layer/cathode.
- (3) Anode/light emitting layer/hole injection restraining layer/electron transporting layer/cathode.
- (4) Anode/hole transporting layer/light emitting layer/hole injection restraining layer/electron transporting layer/cathode.
- (5) Anode/hole transporting layer/electron injection restraining layer/light emitting layer/hole injection restraining layer/electron transporting layer/cathode.

[0042] Then, the invention is explained by referring to Figs. 1 to 12. In addition, the above-described constitution (1) includes Fig. 1 and Fig. 2, the constitution (2) includes Fig. 3 and Fig. 4, the constitution (3) includes Fig. 5 and Fig. 6, the constitution (4) includes Fig. 7 and Fig. 8, and the constitution (5) includes Figs 9 to 12.

[0043] First, Fig. 1 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element by the 1st embodiment of

this invention. The organic EL element of Fig. 1 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 31 containing at least a hole transporting material 13 and an acceptor 23, an electron injection restraining layer 4, a light emitting layer 5, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, and the light emitting layer 5 may be a single layer or multilayers.

[0044] As the transparent substrate 1, a substrate made of a plastic film or sheet of polyester, polymethyl methacrylate, polycarbonate, etc., a quartz sheet, a glass sheet, etc., can be used.

[0045] As the material constituting the anode 2, from the view point of efficiently injecting holes in the hole transporting layer, a material having a large work function is preferably used. Practically, a metal oxide such as indium tin oxide (ITO), SnO_2 , etc., and a metal such as Au, etc., can be used. In this case, the former (metal oxide) can be formed, for example, by a coating-burning method, and the latter (metal) can be formed by a sputtering method, a vacuum vapor-deposition method, etc.

[0046] The hole transporting layer 31 contains at least the hole transporting material 13 and the acceptor 23 as described above. The hole transporting layer 31 may be constituted by the hole transporting material 13 and the acceptor 23 only or may further contain additive(s). Also, the hole transporting layer 31 may have a construction that the hole transporting material 13 and the acceptor 23 are dispersed in a high molecular compound or an inorganic compound.

[0047] In this case, as the hole transporting material 13, a known material can be used. Practical examples of the hole transporting material used in this invention include inorganic compounds such as p-type hydrogenated amorphous silicon, p-type hydrogenated amorphous silicon carbide, p-type zinc sulfide, p-type zinc selenide, etc.; aromatic amine-base compounds such as N,N'-bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine, N,N'-di(naphthylene-1-yl)-N,N'-bidiphenyl-benzidine, etc.; low-molecular materials such as hydrazone-base compounds, quinacridone-base compounds, phthalocyanine-base compounds, etc.; hole transporting polymers such as polyvinyl carbazole, etc.; π -conjugate system polymers such as poly-p-phenylenevinylene, etc.; and the organic compounds of σ -conjugate polymer materials such as polysilane, etc.

[0048] On the other hand, the materials for the acceptor 23 include inorganic materials such as Au, Pt, W, Ir, POCl_3 , AsF_6 , Cl, Br, I, etc.; and organic materials, for example, compounds having a cyano group, such as TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane), TCNQF_4 (tetrafluorotetracyanoquinodimethane), TCNE (tetracyanoethylene), HCNB (hexacyanobutadiene), DDQ (dicyclodicyanobenzoquinone), etc.; compounds having a nitro group, such as TNF (trinitrofluorenone), DNF (dinitrofluorenone), etc.; fluoranil, chloranil, bromanil, etc. In these materials, the compounds having a cyano group, such as TCNQ, TCNQF_4 , TCNE, HCNB, DDQ, etc., are more preferred.

[0049] In addition, the addition ratio of the acceptor to the hole transporting material ($\eta^{(A)}/\eta^{(HTM)}$) is preferably from 1 to 20% by weight.

[0050] The hole transporting layer 31 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0051] As the material constituting the electron injection restraining layer 4, the hole transporting material 13 described above can be used. The electron injection restraining layer 4 may be constituted by the hole transporting material 13 only but may have a construction that the hole transporting material 13 is dispersed in an inorganic material or an organic material such as a polymer. The electron injection restraining layer 4 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0052] The light emitting layer 5 emits a light by the energy released by the recombination of holes moved from the anode 2 through the hole transporting layer 31 and the electron injection restraining layer 4 and electrons injected from the cathode 8. The light emitting layer 5 may be constituted by a light emitting material only or may have a construction that the light emitting material is dispersed in an inorganic material or an organic material such as a polymer.

[0053] As the light emitting material, known materials can be used. Practically, fluorescent organic materials such as aromatic dimethylidene compounds, oxadiazole compounds, etc.; fluorescent organometallic compounds such as an azomethine zinc complex, the aluminum complex of 8-hydroxyquinoline, etc.; polymers such as poly-p-phenylenevinylene, etc., can be used. Furthermore, if necessary, the light emitting material may be doped with coumarin-base coloring materials, pyridine-base coloring materials, Rhodamine-base coloring materials, acridine-base coloring materials, and fluorescent coloring materials such as phenoxazone, DCM (4-(dicyanomethylene)-2-(methyl)-6-(4-dimethylaminostyryl)-4-pyran), quinacridone, rubrene, etc. The light emitting layer 5 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0054] As the material constituting the cathode 8, from the view point of the injection of electrons into the light emitting layer, a material having a small work function is preferably used. Practically, metals such as aluminum, etc.; alloys such as magnesium-silver, lithium-aluminum, etc., and composite films of magnesium and silver, lithium fluoride and aluminum, etc., can be used. The cathode 8 can be formed by sputtering, a vacuum vapor deposition method, etc.

[0055] Then, Fig. 2 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element by the 2nd embodiment of this invention.

[0056] The organic EL element of Fig. 2 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 3 containing at least a hole transporting material 13, a hole transporting layer 31 containing at least a hole transporting material 13 and an acceptor 23, an electron injection restraining layer 4, a light emitting layer 5, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layers 3 and 31, the electron injection restraining layer 4, and the light emitting layer 5 may be a single layer or multilayers.

[0057] As the materials constituting the transparent substrate 1, the anode 2, the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 5, and the cathode 8 by the 2nd embodiment of this invention, the same materials as in the 1st embodiment of this invention described above can be used.

[0058] The hole transporting layer 3 contains at least the hole transporting material 13 as described above. The hole transporting layer 3 may be constituted by the hole transporting material only or may further contain additive(s). Also, the layer has a construction that the hole transporting material 13 is dispersed in a high molecular compound or an inorganic compound.

[0059] In this case, as the hole transporting material 13 contained in the hole transporting layer 3, the hole transporting material 13 contained in the hole transporting layer 31 mentioned above in the 1st embodiment of this invention can be used. The hole transporting layer 3 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0060] Fig. 3 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element by the 3rd embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 3 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 31 containing at least a hole transporting material 13 and an acceptor 23, an electron injection restraining layer 4, a light emitting layer 5, an electron transporting layer 7 containing at least an electron transporting material 17, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 5, and the electron transporting layer 7 may be a single layer or multilayers.

[0061] As the materials constituting the transparent substrate 1, the anode 2, the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 5, and the cathode 8 by the 3rd embodiment of this invention, the same materials as in the 1st embodiment of this invention described above can be used.

[0062] Also, the electron transporting layer 7 contains at least the electron transporting material 17 as described above. The electron transporting layer 7 may be constituted by the electron transporting material 17 only or may further contain additive(s). Also the layer 7 may have a construction that the electron transporting material 17 is dispersed in a high molecular compound or an inorganic compound.

[0063] In this embodiment, as the electron transporting material 17, known materials can be used. Practically, inorganic compounds such as n-type hydrogenated amorphous silicon, n-type zinc sulfide, n-type zinc selenide, etc.; metal complex compounds such as the aluminum complex of 8-hydroxyquinoline, etc.; and organic compounds such as triazole-base compounds, oxadiazole-base compounds, xylol-base compounds, etc., can be used.

[0064] The electron transporting layer 7 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0065] Fig. 4 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element by the 4th embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 4 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 3 containing at least a hole transporting material 13, a hole transporting layer 31 containing at least a hole transporting material 13 and an acceptor 23, an electron injection restraining layer 4, a light emitting layer 5, an electron transporting layer 7 containing at least an electron transporting material 17, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layers 3 and 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 5, and the electron transporting layer 7 may be a single layer or multilayers.

[0066] As the materials constituting the transparent substrate 1, the anode 2, the hole transporting layers 3 and 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 5, the electron transporting layer 7 and the cathode 8 by the 4th embodiment of this invention, the same materials as in the 1st to 3rd embodiments of this invention described above can be used.

[0067] Fig. 5 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element of the 5th embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 5 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a light emitting layer 51, a hole injection restraining layer 6, an electron transporting layer 71 containing at least an electron transporting material 17 and a donor 27, and a cathode 8. In this case, each of the light emitting layer 51, the hole injection restraining layer 6, and the electron transporting layer 71 may be a single layer or multilayers.

[0068] Also, as the materials constituting the transparent substrate 1, the anode 2, and the cathode 8 by the 5th embodiment of this invention, the same materials as in the 1st embodiment of this invention described above can be used.

[0069] In this embodiment, the light emitting layer 51 emits a light by the energy released by the recombination of the holes injected from the anode 2 and the electrons moved from the cathode 8 through the electron transporting layer 7 and the hole injection restraining layer 6. The light emitting layer 51 may be constituted by the light emitting material only or may have a construction that the light emitting material is dispersed in an inorganic material or an organic material such as a polymer.

[0070] As the light emitting material, known materials can be used. Practically, diphenylethylene derivatives, vinyl anthracene derivatives, triphenylamine derivatives, etc., can be used. Furthermore, if necessary, the light emitting material may be doped with coumarin-base coloring materials, pyridine-base coloring materials, Rhodamine-base coloring materials, acridine-base coloring materials, and fluorescent coloring materials such as phenoxazone, DCM, quinacridone, rubrene, etc. The light emitting layer 51 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0071] Also, for the hole injection restraining layer 6, the electron transporting material 17 shown in the above-described 3rd embodiment of this invention can be used. Furthermore, the hole injection restraining layer 6 may be constituted by the electron transporting material 17 only or may have a construction that the electron transporting material 17 is dispersed in an inorganic material or an organic material such as a polymer.

[0072] The hole injection restraining layer 6 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0073] Also, the electron transporting layer 71 contains at least the electron transporting material 17 and the donor 27 as described above. The electron transporting layer 71 may be constructed by the electron transporting material 17 and the donor 27 only or may further contain additive(s). Also the electron transporting layer 71 may have a construction that the electron transporting material 17 and the donor 27 are dispersed in a high molecular compound or an inorganic compound.

[0074] In this case, as the electron transporting material 17, the materials shown in the above-described 3rd embodiment of this invention can be used.

[0075] On the other hand, the donor 27 includes inorganic materials such as alkali metals, alkaline earth metals, rare earth elements, Al, Ag, Cu, In, etc.; compounds having aromatic tertiary amine as the skeleton, such as anilines, phenylenediamines, benzidines [e.g., N,N,N',N'-tetraphenylbenzidine, N,N'-bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine, and N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine], triphenylamines [e.g., triphenylamine, 4,4',4"-tris (N,N-diphenyl-amino)-triphenylamine, 4,4',4"-tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine, and 4,4',4"-tris (N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine], triphenyldiamines [e.g., N,N'-di-(4-methyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine], etc.; condensed polycyclic compounds (which may have a substituent) such as pyrene, perylene, anthracene, tetracene, pentacene, etc.; organic materials such as TTF (tetrathiafulvarene), etc. In these materials, the compounds having an aromatic tertiary amine as the skeleton and the condensed polycyclic compounds are more preferred.

[0076] In addition, the addition ratio of the donor to the electron transporting material ($\eta^{(D)}/\eta^{(ETM)}$) is preferably from 1 to 20% by weight.

[0077] The electron transporting layer 71 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0078] Fig. 6 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element of the 6th embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 6 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a light emitting layer 51, a hole injection restraining layer 6, an electron transporting layer 71 containing at least an electron transporting material 17 and a donor 27, an electron transporting layer 7 containing at least an electron transporting material 17, and a cathode 8. In this case, each of the light emitting layer 51, the hole injection restraining layer 6, and the electron transporting layers 7 and 71 may be a single layer or multilayers.

[0079] Also, as the materials constituting the layers of the 6th embodiment, the materials same as those in the 1st, 3rd, and 5th embodiments of this invention described above can be used.

[0080] Fig. 7 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element of the 7th embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 7 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 3 containing at least a hole transporting material 13, a light emitting layer 51, a hole injection restraining layer 6, an electron transporting layer 71 containing at least an electron transporting material 17 and a donor 27, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layer 3, the light emitting layer 51, the hole injection restraining layer 6, and the electron transporting layer 71 may be a single layer or multilayers.

[0081] As the materials constituting the layers of the 7th embodiment, the materials same as those in the 1st, 2nd, and 5th embodiments of this invention described above can be used.

[0082] Fig. 8 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element of the 8th embodiment of this

invention. The organic EL element of Fig. 8 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 3 containing at least a hole transporting material 13, a light emitting layer 51, a hole injection restraining layer 6, an electron transporting layer 71 containing at least an electron transporting material 17 and a donor 27, an electron transporting layer 7 containing at least an electron transporting material 17, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layer 3, the light emitting layer 51, the hole injection restraining layer 6, the electron transporting layer 71 and the electron transporting layer 7 may be a single layer or multilayers.

[0083] As the materials constituting the layers of the 8th embodiment, the materials same as those in the 1st, 2nd, 3rd and 5th embodiments of this invention described above can be used.

[0084] Fig. 9 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element of the 9th embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 9 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 31 containing at least a hole transporting material 13 and an acceptor 23, an electron injection restraining layer 4, a light emitting layer 52, a hole injection restraining layer 6, an electron transporting layer 71 containing at least an electron transporting material 17 and a donor 27, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 52, the hole injection restraining layer 6, and the electron transporting layer 71 may be a single layer or multilayers.

[0085] As the materials constituting the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, the hole injection restraining layer 6, and the electron transporting layer 71 of the 9th embodiment, the materials same as those on the 1st and 5th embodiments of this invention described above can be used.

[0086] In this embodiment, the light emitting layer 52 emits a light by the energy released by the recombination of the holes moved from the anode 2 through the hole transporting layer 31 and the electron injection restraining layer 4 and the electrons moved from the cathode 8 through the electron transporting layer 71 and the hole injection restraining layer 6. Also, the light emitting layer 52 may be composed of the light emitting material only or may have a construction that the light emitting material is dispersed in an inorganic material or an organic material such as a polymer. As the light emitting material, the same light emitting materials as in the 1st and 5th embodiments described above can be used. Also, if necessary, the light emitting material may be doped with the fluorescent coloring materials as in the 1st and 5th embodiments described above.

[0087] The light emitting layer 52 can be formed by a dry process such as a vacuum vapor deposition method, a CVD method, a plasma CVD method, a sputtering method, etc., or a wet process such as a spin coating method, an LB method, etc.

[0088] Fig. 10 is a schematic view showing the organic EL element of the 10th embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 10 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 3 containing at least a hole transporting material 13, a hole transporting layer 31 containing at least a hole transporting material 13 and an acceptor 23, an electron injection restraining layer 4, a light emitting layer 52, a hole injection restraining layer 6, an electron transporting layer 71 containing at least an electron transporting material 17 and a donor 27, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layer 3, the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 52, the hole injection restraining layer 6, and the electron transporting layer 71 may be a single layer or multilayers.

[0089] As the materials constituting the layers of the 10th embodiment, the materials same as those in the 1st, 2nd, 5th and 9th embodiments of this invention described above can be used.

[0090] Fig. 11 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element of the 11th embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 11 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 31 containing at least a hole transporting material 13 and an acceptor 32, an electron injection restraining layer 4, a light emitting layer 52, a hole injection restraining layer 6, an electron transporting layer 71 containing at least an electron transporting material 17 and a donor 27, an electron transporting layer 7 containing at least an electron transporting material 17, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 52, the hole injection restraining layer 6, the electron transporting layer 71, and the electron transporting layer 7 may be a single layer or multilayers.

[0091] As the materials constituting the layers of the 11th embodiment, the materials same as those in the 1st, 3rd, 5th and 9th embodiments of this invention described above can be used.

[0092] Fig. 12 is a schematic cross-sectional view showing the organic EL element of the 12th embodiment of this invention. The organic EL element of Fig. 12 comprises an anode 2 formed on a transparent substrate 1, a hole transporting layer 3 containing at least a hole transporting material 13, a hole transporting layer 31 containing at least a hole transporting material 13 and an acceptor 23, an electron injection restraining layer 4, a light emitting layer 52, a hole injection restraining layer 6, an electron transporting layer 71 containing at least an electron transporting material 17 and a donor 27, an electron transporting layer 7 containing at least an electron transporting material 17, and a cathode 8. In this case, each of the hole transporting layer 3, the hole transporting layer 31, the electron injection restraining layer 4, the light emitting layer 52, the hole injection restraining layer 6, the electron transporting layer 71, and the electron transporting layer 7 may be a single layer or multilayers.

[0093] As the materials constituting the layers of the 12th embodiment, the materials same as those in the 1st, 2nd, 3rd, 5th and 9th embodiments of this invention described above can be used.

[0094] In addition, in the organic EL element having the three-layer structure that the hole transporting layer, the light emitting layer, and the electron transporting layer are placed between the anode and the cathode, the hole transporting layer having a lower hole transporting faculty or the electron transporting layer having a lower electron transporting faculty dominates the resistance as the element. Therefore, when the hole transporting faculty of the hole transporting layer is lower, the resistance as the element can be reduced by doping the hole transporting layer with the acceptor and when the electron transporting faculty of the electron transporting layer is lower, the resistance as the element can be reduced by doping the electron transporting layer with the donor. Particularly, it is better that both the hole transporting layer and the electron transporting layer are doped with the acceptor and the donor respectively. In this case, both effects of the element wherein the hole transporting layer is doped with the acceptor and the electron transporting layer is doped with the donor can be obtained.

[0095] Then, the following examples are intended to illustrate the present invention in detail but not to limit the invention in any way.

(1) When a hole transporting layer is doped with the acceptor:

(1-1) Preparation of organic EL element having a two-layer structure (hole transporting layer + light emitting layer):

Comparative Example 1

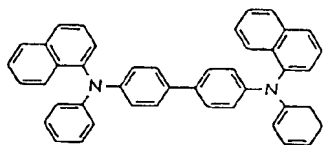
[0096] A transparent substrate having formed on the surface thereof an indium-tin oxide (ITO) layer having a surface resistance of $10 \Omega/\square$ and an area of 50 mm square was used, the ITO layer was patterned into stripes of 2 mm in width, after washing it with water, the substrate was subjected to pure-water ultrasonic washing for 10 minutes, acetone ultrasonic washing for 10 minutes, and isopropyl alcohol vapor washing for 5 minutes, and dried at 100°C for one hour. Then, the substrate was fixed to a substrate holder in a resistance-heating vapor deposition apparatus and the apparatus was evacuated to a vacuum of 1×10^{-4} Pa or lower. In addition, the patterned ITO layer is used as an anode.

[0097] Thereafter, as a hole transporting layer, N,N'-di(naphthylene-1-yl)-N,N'-bidiphenyl-benzidine (hereinafter, is referred to as simply NPD) shown by following structural formula (1) was laminated on the substrate at a vapor deposition rate of 0.4 nm/second such that the film thickness became 100 nm.

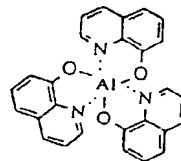
[0098] Then, as a light emitting layer, tris(8-hydroxyquinolato) aluminum (hereinafter, is referred to as simply Alq_3) shown by following structural formula (2) was laminated on the hole transporting layer at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 50 nm.

[0099] Finally, a cathode made of LiF-Al was formed by laminating LiF on the light emitting layer at a vapor deposition rate of 0.02 nm/second such that the film thickness became 1 nm and by laminating Al on the LiF film at a vapor deposition rate of 0.6 nm/second such that the film thickness became 100 nm.

[0100] Thus, an organic EL element composed of the anode, the hole transporting layer, the light emitting layer, and the cathode was obtained.



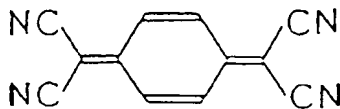
Structural formula (1)



Structural formula (2)

Comparative Example 2

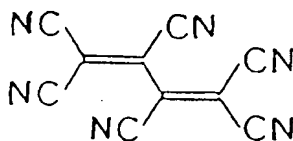
[0101] By following the same procedure as Comparative Example 1 except that as a hole transporting layer, each of NPD and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (hereinafter, is referred to as simply TCNQ) shown by following structural formula (3) was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 100 nm, an organic EL element was obtained.

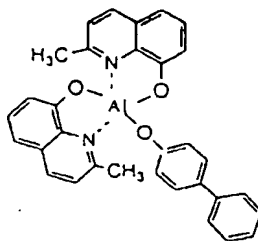


Structural formula (3)

Comparative Example 3

[0102] By following the same procedure as Comparative Example 1 except that as a hole transporting layer, each of NPD and hexacyanobutadiene (hereinafter, is referred as simply HCNB) shown by following structural formula (4) was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.04 nm/second respectively such that the film thickness became 100 nm, an organic EL element was obtained.





Structural formula (5)

Comparative Example 5

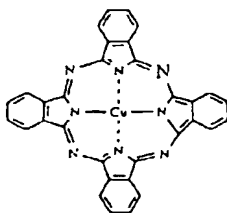
[0111] By following the same procedure as Comparative Example 4 except that as a hole transporting layer, each of NPD and TCNQ was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 100 nm, an organic EL element was obtained.

Example 3

[0112] By following the same procedure as Comparative Example 5 except that between the hole transporting layer and the light emitting layer, as an electron injection restraining layer, NPD was laminated at a vapor deposition rate of 0.4 nm/second such that the film thickness became 10 nm, an organic EL element was obtained.

Example 4

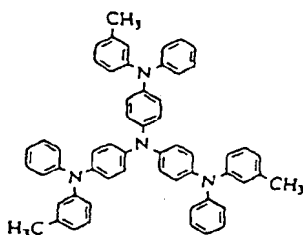
[0113] By following the same procedure as Comparative Example 5 except that between the hole transporting layer and the light emitting layer, as an electron injection restraining layer, copper phthalocyanine (hereinafter, is referred to as simply CuPc) shown by following structural formula (6) was laminated at a vapor deposition rate of 0.4 nm/second such that the film thickness became 10 nm, an organic EL element was obtained.



Structural formula (6)

Example 5

[0114] By following the same procedure as Comparative Example 5 except that between the hole transporting layer and the light emitting layer, as an electron injection restraining layer, 4,4',4''-tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino) triphenylamine (hereinafter, is referred to as simply MTDATA) shown by the following structural formula (7) was laminated at a vapor deposition rate of 0.4 nm/second such that the film thickness became 10 nm, an organic EL element was obtained.



Structural formula (7)

Example 6

[0115] By following the same procedure as Example 3 except that the electron injection restraining layer was laminated such that the film thickness became 5 nm, an organic EL element was obtained.

Example 7

[0116] By following the same procedure as Example 3 except that the electron injection restraining layer was laminated such that the film thickness became 20 nm, an organic EL element was obtained.

Example 8

[0117] By following the same procedure as Example 3 except that the electron injection restraining layer was laminated such that the film thickness became 30 nm, an organic EL element was obtained.

Example 9

[0118] By following the same procedure as Example 3 except that as the hole transporting layer, each of NPD and TCNQ was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.02 nm/second respectively such that the film thickness became 100 nm, an organic EL element was obtained.

Example 10

[0119] By following the same procedure as Example 3 except that as the hole transporting layer, each of NPD and TCNQ was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.04 nm/second respectively such that the film thickness became 100 nm, an organic EL element was obtained.

Example 11

[0120] By following the same procedure as Example 3 except that as the hole transporting layer, each of NPD and TCNQ was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.08 nm/second respectively such that the film thickness became 100 nm, an organic EL element was obtained.

Example 12

[0121] By following the same procedure as Example 3 except that as a 2nd hole transporting layer, CuPc was laminated between ITO and NPD at vapor deposition rates of 0.2 nm/second such that the film thickness became 15 nm, an organic EL element was obtained.

[0122] The constructions of the elements obtained in (1-1) and (1-2) described above are shown in Table 1 below.

Table 1

	Element Constructions						Acceptor concentration (wt.%) (%)	Thickness of electron injection retaining layer
	Hole transporting layer	Hole transporting layer	Acceptor	Electron injection retaining layer	Light emitting layer	Electron transporting layer		
Comparative Example 1	-	NPD	-	-	Alq ₃	-	-	-
Comparative Example 2	-	NPD	TCNQ	-	Alq ₃	-	1	-
Comparative Example 3	-	NPD	HCNB	-	Alq ₃	-	1	-
Example 1	-	NPD	TCNQ	NPD	Alq ₃	-	1	10 nm
Example 2	-	NPD	HCNB	NPD	Alq ₃	-	1	10 nm
Comparative Example 4	-	NPD	-	-	BAIq	Alq ₃	-	-
Comparative Example 5	-	NPD	TCNQ	-	BAIq	Alq ₃	1	-
Example 3	-	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	1	10 nm
Example 4	-	NPD	TCNQ	CuPc	BAIq	Alq ₃	1	10 nm
Example 5	-	NPD	TCNQ	MIDATA	BAIq	Alq ₃	1	10 nm
Example 6	-	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	1	5 nm
Example 7	-	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	1	20 nm
Example 8	-	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	1	30 nm
Example 9	-	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	5	10 nm
Example 10	-	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	10	10 nm
Example 11	-	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	20	10 nm

(*): $\eta(A)/\eta(HTM)$

Table 1 (continued)

Element Constructions	Thickness of electron injection retaining layer				
	Acceptor concentration (wt. %) (*)				
Example 12 (*) : $\eta(A)/\eta(HTM)$	Hole transporting layer	Hole transporting layer	Electron injection retaining layer	Light emitting layer	Electron transporting layer
	CuPc	NPD	TCNQ	BAIq	Alq ₃
					10 nm

(1-3) Measurement of element characteristics:

[0123] By applying a direct current voltage to each of the elements obtained as described above, the current density and the luminance in this case were simultaneously measured. Also, from the measurement results, the light emission efficiency was calculated.

[0124] Furthermore, the ionization potential (I_p) (measurement instrument: AC-1, manufactured by Riken Keiki K. K.) and the band gap (E_g) (measurement instrument: U-3410 type self-supporting spectrophotometer, manufactured by Hitachi, Ltd.) were determined and the electron affinity (E_a) was calculated therefrom. From the electron affinity obtained, the height of the energy barrier making a role of confining electrons in the light emitting layer was calculated.

[0125] The results are shown in Table 2 below.

Table 2

	Characteristics at current density of 100 mA/cm ²				Electron Affinity (eV)				Height of energy barrier (eV) (*)
	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Emitted color	Hole transporting material	Acceptor	Electron injection restraining layer	Light emitting material	
Comparative Example 1	8.3	2800	2.8	Green	2.38	-	-	3.10	0.72
Comparative Example 2	5.2	1500	1.5	Green	2.38	3.21	-	3.10	-0.11
Comparative Example 3	6.0	1300	1.3	Green	2.38	3.11	-	3.10	-0.01
Example 1	6.0	2600	2.6	Green	2.38	3.21	2.38	3.10	0.72
Example 2	6.2	2500	2.5	Green	2.38	3.11	2.38	3.10	0.72
Comparative Example 4	13.4	780	0.78	Blue	2.38	-	-	3.03	0.65
Comparative Example 5	9.8	360	0.36	Blue	2.38	3.21	-	3.03	-0.18
Example 3	10.6	700	0.70	Blue	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
Example 4	10.4	200	0.20	Blue	2.38	3.21	3.55	3.03	-0.52
Example 5	10.8	740	0.74	Blue	2.38	3.21	2.11	3.03	0.92
Example 6	10.2	680	0.68	Blue	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
Example 7	13.0	730	0.73	Blue	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
Example 8	14.6	760	0.76	Blue	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
Example 9	9.6	680	0.68	Blue	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
Example 10	9.5	690	0.69	Blue	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
Example 11	9.3	680	0.68	Blue	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
Example 12	9.4	710	0.71	Blue	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65

(*): Height of energy barrier making a role of confining electrons in light emitting layer

[0126] Then, the results shown in Table 2 are explained.

[0127] In the organic EL elements having a two-layer structure, by comparing Comparative Example 1 with Comparative Examples 2 and 3, it is clearly shown that by doping the hole transporting layer with the acceptor, the applying voltage in a definite electric current value is lowered but the light emission efficiency is lowered.

[0128] Then, by comparing Example 1 with Comparative Example 2 and comparing Example 2 with Comparative Example 3, it can be seen that by forming the electron injection restraining layer between the hole transporting layer and the light emitting layer, lowering of the light emission efficiency can be restrained while lowering the applying voltage in a definite electric current value.

[0129] Also, in the organic EL elements having a three-layer structure, by comparing Comparative Example 4 with Comparative Example 5, it is clearly shown that by doping the hole transporting layer with the acceptor, the applying voltage in a definite electric current value is lowered but the light emission efficiency is also lowered.

[0130] Then, by comparing Example 3, Examples 9 to 11 and Example 12 with Comparative Example 5, it can be seen that by forming the electron injection restraining layer between the hole transporting layer and the light emitting layer, lowering of the light emission efficiency can be restrained while lowering the applying voltage in a definite electric current value.

[0131] Also, from Examples 3 to 5, it can be seen that as the height of the energy barrier between the electron injection retaining layer and the light emitting layer is higher, electrons can be more effectively confined, whereby the light emission efficiency becomes better.

[0132] Also, by comparing Example 4 with other examples, it can be seen that when the conditions of $|E_a^{(A)}| \geq |E_a^{(EBL)}|$ and $|E_a^{(EM)}| \geq |E_a^{(EBL)}|$ are satisfied, the light emission efficiency is more improved.

[0133] Then, by comparing Examples 6 to 8 with Example 3, it can be seen that when the film thickness of the electron injection restraining layer is thinner, the effect of doping the acceptor is more obtained without increasing the applying voltage in a definite electric current value.

(2) When the electron transporting layer is doped with a donor:

(2-1) Preparation of the organic EL element having a two-layer structure (light emitting layer + electron transporting layer):

Comparative Example 6

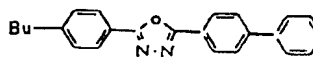
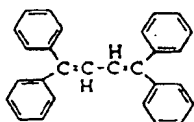
[0134] A transparent substrate having formed on the surface thereof an indium-tin oxide (ITO) layer having a surface resistance of $10 \Omega/\square$ and an area of 50 mm square was used, the ITO layer was patterned into stripes of 2 mm in width, after washing it with water, the substrate was subjected to pure-water ultrasonic washing for 10 minutes, acetone ultrasonic washing for 10 minutes, and isopropyl alcohol vapor washing for 5 minutes, and dried at 100°C for one hour. Then, the substrate was fixed to a substrate holder in a resistance-heating vapor deposition apparatus and the apparatus was evacuated to a vacuum of 1×10^{-4} Pa or lower. In addition, the patterned ITO layer is used as an anode.

[0135] Thereafter, as a light emitting layer, 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene (hereinafter, is referred to as simply TPB) shown by following structural formula (8) was laminated on the substrate at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 50 nm.

[0136] Then, as an electron transporting layer, 2-(4-t-butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxazole (hereinafter, is referred to as simply tBu-PBD) shown by following structural formula (9) was laminated on the light emitting layer at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 50 nm.

[0137] Finally, a cathode made of LiF-Al was formed by laminating LiF on the light emitting layer at a vapor deposition rate of 0.02 nm/second such that the film thickness became 1 nm and by laminating Al on the LiF film at a vapor deposition rate of 0.6 nm/second such that the film thickness became 100 nm.

[0138] Thus, an organic EL element composed of the anode, the light emitting layer, the electron transporting layer, and the cathode was obtained.

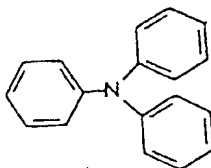


Structural formula (8)

Structural formula (9)

Comparative Example 7

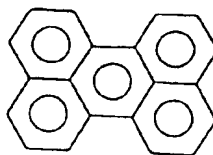
[0139] By following the same procedure as Comparative Example 6 except that as an electron transporting layer, each of tBu-PBD and triphenylamine (hereinafter, is referred to as simply TPA) shown by following structural formula (10) was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 50 nm, an organic EL element was obtained.



Structural formula (10)

Comparative Example 8

[0140] By following the same procedure as Comparative Example 6 except that as an electron transporting layer, each of tBu-PBD and perylene shown by following structural formula (11) was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 50 nm, an organic EL element was obtained.



Structural formula (11)

Examples 13 and 14

[0141] By following the same procedures as Comparative Examples 7 (Example 13) and 8 (Example 14) except that between the light emitting layer and the electron transporting layer, as a hole injection restraining layer, tBu-PBD was laminated at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 10 nm, organic EL elements were obtained.

[0142] (2-2) Preparation of the organic EL element having a three-layer structure (hole transporting layer + light emitting layer + electron transporting layer):

Comparative Example 9

[0143] A transparent substrate having formed on the surface thereof an indium-tin oxide (ITO) layer having a surface resistance of 10Ω and an area of 50 mm square was used, the ITO layer was patterned into stripes of 2 mm in width, after washing it with water, the substrate was subjected to pure-water ultrasonic washing for 10 minutes, acetone washing for 10 minutes, and isopropyl alcohol vapor washing for 5 minutes, and dried at 100°C for one hour. Then, the substrate was fixed to a substrate holder in a resistance-heating vapor deposition apparatus and the apparatus was evacuated to a vacuum of 1×10^{-4} Pa or lower. In addition, the patterned ITO layer is used as an anode.

[0144] Thereafter, as a hole transporting layer, NPD was laminated on the substrate at a vapor deposition rate of 0.4 nm/second such that the film thickness became 50 nm.

[0145] Then, as a light emitting layer, BAQ was laminated on the hole transporting layer at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 20 nm.

[0146] Then, as an electron transporting layer, Alq₃ was laminated on the light emitting layer at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 30 nm.

[0147] Finally, a cathode made of LiF-Al was formed by laminating LiF on the light emitting layer at a vapor deposition rate of 0.02 nm/second such that the film thickness became 1 nm and by laminating Al on the LiF film at a vapor deposition rate of 0.6 nm/second such that the film thickness became 100 nm.

[0148] Thus, an organic EL element composed of the anode, the hole transporting layer, the light emitting layer, the electron transporting layer, and the cathode was obtained.

Comparative Example 10

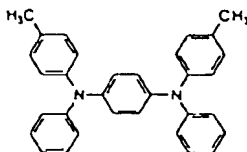
[0149] By following the same procedure as Comparative Example 9 except that as the electron transporting layer, each of Alq₃ and TPA was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 30 nm, an organic EL element was obtained.

Comparative Example 11

[0150] By following the same procedure as Comparative Example 9 except that as the electron transporting layer, each of Alq₃ and perylene was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 30 nm, an organic EL element was obtained.

Comparative Example 12

[0151] By following the same procedure as Comparative Example 9 except that as the electron transporting layer, each of Alq₃ and N,N'-di-(4-methyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine (hereinafter, is referred to as simply MPPD) shown by following structural formula (12) was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 30 nm, an organic EL element was obtained.



Structural formula (12)

Examples 15 to 17

[0152] By following the same procedures as Comparative Examples 10 to 12 except that between the light emitting layer and the electron transporting layer, as a hole injection restraining layer, Alq₃ was laminated at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 10 nm, organic EL elements were obtained.

EP 1 017 118 A2

Example 18

[0153] By following the same procedure as Comparative Example 10 except that between the light emitting layer and the electron transporting layer, as a hole injection restraining layer, tBu-PBD was laminated at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 10 nm, an organic EL element was obtained.

Example 19

[0154] By following the same procedure as Example 15 except that the hole injection restraining layer was laminated such that the thickness thereof became 5 nm, an organic EL element was obtained.

Example 20

[0155] By following the same procedure as Example 15 except that the hole injection restraining layer was laminated such that the thickness thereof became 20 nm, an organic EL element was obtained.

Example 21

[0156] By following the same procedure as Example 15 except that the hole injection restraining layer was laminated such that the thickness thereof became 30 nm, an organic EL element was obtained.

Example 22

[0157] By following the same procedure as Example 15 except that as the electron transporting layer, each of Alq₃ and TPA was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.02 nm/second such that the film thickness became 30 nm an organic EL element was obtained.

Example 23

[0158] By following the same procedure as Example 15 except that as the electron transporting layer, each of Alq₃ and TPA was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.04 nm/second such that the film thickness became 30 nm an organic EL element was obtained.

Example 24

[0159] By following the same procedure as Example 15 except that as the electron transporting layer, each of Alq₃ and TPA was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.08 nm/second such that the film thickness became 30 nm an organic EL element was obtained.

[0160] The constructions of the organic EL elements obtained in (2-1) and (2-2) described above are shown in Table 3 below.

Table 3

	Element Constructions					Toner concentration (wt.%) (*)	Thickness of hole injection restraining layer
	Hole transporting layer	Light emitting layer	Hole injection restraining layer	Donor	Electron transporting layer		
Comparative Example 6	-	TPB	-	-	tBu-PBD	-	-

(*): $\eta(D)/\eta(ETM)$

Table 3 (continued)

	Element Constructions					Toner concentration (wt.%) (*)	Thickness of hole injection restraining layer
	Hole transporting layer	Light emitting layer	Hole injection restraining layer	Donor	Electron transporting layer		
Comparative Example 7	-	TPB	-	TPA	tBu-PBD	1	-
Comparative Example 8	-	TPB	-	Perylene	tBu-PBD	1	-
Example 13	-	TPB	tBu-PBD	TPA	tBu-PBD	1	10 nm
Example 14	-	TPB	tBu-PBD	Perylene	tBu-PBD	1	10 nm
Comparative Example 9	NPD	BAIq	-	-	Alq ₃	-	-
Comparative Example 10	NPD	BAIq	-	TPA	Alq ₃	1	-
Comparative Example 11	NPD	BAIq	-	Perylene	Alq ₃	1	-
Comparative Example 12	NPD	BAIq	-	MPPD	Alq ₃	1	-
Example 15	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	10 nm
Example 16	NPD	BAIq	Alq ₃	Perylene	Alq ₃	1	10 nm
Example 17	NPD	BAIq	Alq ₃	MPPD	Alq ₃	1	10 nm
Example 18	NPD	BAIq	tBu-PBD	TPA	Alq ₃	1	10 nm
Example 19	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	5 nm
Example 20	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	20 nm
Example 21	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	30 nm
Example 22	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	5	10 nm
Example 23	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	10	10 nm
Example 24	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	20	10 nm

(*): $\eta(D)/\eta(ETM)$

(2-3) Measurement of element characteristics:

[0161] About the organic EL elements obtained as described above, the characteristics of them were measured by the same conditions as in (1-3) described above.

[0162] The results obtained are shown in Table 4 below.

Table 4

	Characteristics at current density of 100 mA/cm ²				Ionization Potential (eV)				Height of energy barrier (eV) (*)
	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Emitted color	Light emitting material	Hole injection restraining layer	Donor	Electron transporting material	
Comparative Example 6	14.0	410	0.41	Blue	5.69	-	-	5.89	0.20
Comparative Example 7	9.2	100	0.10	Blue	5.69	-	5.52	5.89	-0.17
Comparative Example 8	10.1	91	0.09	Blue	5.69	-	5.35	5.89	-0.34
Example 13	10.4	360	0.36	Blue	5.69	5.89	5.52	5.89	0.20
Example 14	11.0	300	0.30	Blue	5.69	5.89	5.35	5.89	0.20
Comparative Example 9	13.0	1000	1.0	Blue	5.64	-	-	5.70	0.06
Comparative Example 10	6.4	420	0.42	Blue	5.64	-	5.52	5.70	-0.12
Comparative Example 11	7.3	210	0.21	Blue	5.64	-	5.35	5.70	-0.29

(*) Height of the energy barrier making a role of confining holes in light emitting layer.

Table 4 (continued)

	Characteristics at current density of 100 mA/cm ²				Ionization Potential (eV)				Height of energy barrier (eV) (*)
	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Emitted color	Light emitting material	Hole injection restraining layer	Donor	Electron transporting material	
Comparative Example 12	6.5	440	0.44	Blue	5.64	-	5.41	5.70	-0.23
Example 15	6.7	870	0.87	Blue	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
Example 16	7.9	610	0.61	Blue	5.64	5.70	5.35	5.70	0.06
Example 17	7.0	920	0.92	Blue	5.64	5.70	5.41	5.70	0.06
Example 18	7.0	960	0.96	Blue	5.64	5.89	5.52	5.70	0.25
Example 19	6.2	860	0.86	Blue	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
Example 20	10.9	900	0.90	Blue	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
Example 21	12.8	940	0.94	Blue	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
Example 22	6.5	840	0.84	Blue	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
Example 23	6.3	820	0.82	Blue	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
Example 24	6.0	830	0.83	Blue	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06

(*) Height of the energy barrier making a role of confining holes in light emitting layer.

[0163] The results shown in Table 4 are explained.

[0164] In the organic EL elements having a two-layer structure, by comparing Comparative Example 6 with Comparative Examples 7 and 8, it is clearly shown that by doping the electron transporting layer with the donor, the applying voltage in a definite electric current value is lowered but the light emission efficiency is lowered.

[0165] Then, by comparing Example 13 with Comparative Example 7 and comparing Example 14 with Comparative Example 8, it can be seen that by forming the hole injection restraining layer between the light emitting layer and the electron transporting layer, lowering of the light emission efficiency can be restrained while lowering the applying voltage in a definite electric current value.

[0166] Also, in the organic EL elements having a three-layer structure, by comparing Comparative Example 9 with Comparative Examples 10 to 12, it is clearly shown that by doping the electron transporting layer with the donor, the applying voltage in a definite electric current value is lowered but the light emission efficiency is also lowered.

[0167] Then, by comparing Example 15 with Comparative Example 10, comparing Example 16 with Comparative Example 11, and comparing Example 17 with Comparison Example 12 and Examples 22 to 24, it can be seen that by forming the hole injection restraining layer between the light emitting layer and the electron transporting layer, lowering of the light emission efficiency can be restrained while lowering the applying voltage in a definite electric current value.

[0168] Also, from Example 15 and Example 18, it can be seen that as the height of the energy barrier between the hole injection restraining layer and the light emitting layer is higher, holes can be more effectively confined, whereby the light emission efficiency becomes better.

[0169] Then, by comparing Examples 19 to 21 with Example 15, it can be seen that when the film thickness of the hole injection restraining layer is thinner, the effect of doping the donor is more obtained without increasing the applying voltage in a definite electric current value.

(3) When the hole transporting layer is doped with an acceptor and the electron transporting layer is doped with a donor:

(3-1) Preparation of the organic EL element having a three-layer structure (hole transporting layer + light emitting layer + electron transporting layer):

Comparison Example 13

[0170] A transparent substrate having formed on the surface thereof an indium-tin oxide (ITO) layer having a surface resistance of 10 Ω/\square and an area of 50 mm square was used, the ITO layer was patterned into stripes of 2 mm in width, after washing it with water, the substrate was subjected to pure-water ultrasonic washing for 10 minutes, acetone ultrasonic washing for 10 minutes, and isopropyl alcohol vapor washing for 5 minutes, and dried at 100°C for one hour. Then, the substrate was fixed to a substrate holder in a resistance-heating vapor deposition apparatus and the apparatus was evacuated to a vacuum of 1×10^{-4} Pa or lower. In addition, the patterned ITO layer is used as an anode.

[0171] Thereafter, as a hole transporting layer, each of NPD and TCNQ was laminated on the substrate at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 50 nm.

[0172] Then, as a light emitting layer, BAQ was laminated on the hole transporting layer at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 20 nm.

[0173] Then, as an electron transporting layer, each of Alq₃ and TPA was laminated on the light emitting layer at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 30 nm.

[0174] Finally, a cathode made of LiF-Al was formed by laminating LiF on the light emitting layer at a vapor deposition rate of 0.02 nm/second such that the film thickness became 1 nm and by laminating Al on the LiF film at a vapor deposition rate of 0.6 nm/second such that the film thickness became 100 nm.

[0175] Thus, an organic EL element composed of the anode, the hole transporting layer, the light emitting layer, the electron transporting layer, and the cathode was obtained.

Example 25

[0176] By following the same procedure as Comparative Example 13 except that between the hole transporting layer and the light emitting layer, as an electron injection restraining layer, NPD was laminated at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 10 nm, and between the light emitting layer and the electron transporting layer, as a hole injection restraining layer, Alq₃ was laminated at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 10 nm, an organic EL element was obtained.

Example 26

[0177] By following the same procedure as Comparative Example 13 except that between the hole transporting layer

EP 1 017 118 A2

and the light emitting layer, as an electron injection restraining layer, MTDATA was laminated at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 10 nm, and between the light emitting layer and the electron transporting layer, as a hole injection restraining layer, tBu-PBD was laminated at a vapor deposition rate of 0.2 nm/second such that the film thickness became 10 nm, an organic EL element was obtained.

Example 27

[0178] By following the same procedure as Example 25 except that as the hole transporting layer, each of NPD and HCNB was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 50 nm and as the electron transporting layer, each of Alq₃ and perylene was laminated at vapor deposition rates of 0.4 nm/second and 0.004 nm/second respectively such that the film thickness became 30 nm, an organic EL element was obtained.

[0179] The constructions of the organic EL elements obtained in (3-1) described above are shown in Table 5 below.

Table 5

	Element Construction							Acceptor concentrat ion (wt.%) (*1)	Thickness of electron injection restraining g layer	Donor concentrat ion (*2)	Thickness of hole injection restraining g layer
	Hole transpo rting layer	Accep tor	Electron injection restraining g layer	Light emitting g layer	Hole injection restraining g layer	Donor	Electron transporti ng layer				
Comparative Example 13	NPD	TCNQ	-	BAIq	-	TPA	Alq ₃	1	-	1	-
Example 25	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	10 nm	1	10 nm
Example 26	NPD	TCNQ	MIDATA	BAIq	tBu-PBD	TPA	Alq ₃	1	10 nm	1	10 nm
Example 27	NPD	HCNB	MIDATA	BAIq	tBu-PBD	Perylene	Alq ₃	1	10 nm	1	10 nm

(*1): $\eta_{\text{IAI}} / \eta_{\text{INTI}}$ (*2): $\eta_{\text{DI}} / \eta_{\text{ETDI}}$

EP 1 017 118 A2

(3-2) Measurement of element characteristics:

[0180] About the organic EL elements obtained as described above, the characteristics of them were measured under the same conditions as in (1-3).

5 [0181] The results obtained are shown in Table 6.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Table 6

	Characteristics at current density of 100 mA/cm ²				Electron Affinity (eV)			Height of energy barrier (eV) (*)	Ionization Potential (eV)			Height of energy barrier (eV) (*)	Ionization Potential (eV)			Height of energy barrier (eV) (*)
	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Emitted color	Acceptor	Electron injection restraining layer	Light emitting material		Light emitting material	Hole injection restraining layer	Donor		Light emitting material	Hole injection restraining layer	Donor	
Comparative Example 13	4.0	360	0.38	Blue	3.21	-	3.03	-0.18	5.64	-	5.52	-0.12	5.64	-	5.52	-0.12
Example 25	4.5	820	0.82	Blue	3.21	2.38	3.03	0.65	5.64	5.70	5.52	0.06	5.64	5.70	5.52	0.06
Example 26	4.4	870	0.87	Blue	3.21	2.11	3.03	0.92	5.64	5.89	5.52	0.25	5.64	5.89	5.52	0.25
Example 27	4.7	600	0.60	Blue	3.11	2.11	3.03	0.92	5.64	5.89	5.35	0.25	5.64	5.89	5.35	0.25

(*) : Height of the energy barrier making a role confining electrons in light emitting layer

(*) : Height of the energy barrier making a role confining holes in light emitting layer

[0182] The results shown in Table 6 are explained.

[0183] In the organic EL elements having three-layer structure, by comparing Examples 25 to 27 with Comparative Example 13, it can be seen that by forming the electron injection restraining layer between the hole transporting layer and the light emitting layer and by forming the hole injection restraining layer between the light emitting layer and the electron transporting layer, lowering of the light emission efficiency can be restrained while lowering the applying voltage in a definite electric current value.

[0184] As described above in detail, according to the present invention, by forming the electron injection restraining layer between the light emitting layer and the hole transporting layer doped with the acceptor, or by forming the hole injection restraining layer between the light emitting layer and the electron transporting layer doped with the donor, or by forming both the electron injection restraining layer and the hole injection restraining layer, an organic EL element having excellent electric characteristics (low resistance and high light emission efficiency) and the excellent rectification characteristics (the leak current under a reverse bias is small) can be obtained.

[0185] The embodiments of the invention described above relate to an organic EL element. In principle, however the invention can be applied to any charge-injection type EL element, and is not limited to an organic EL element.

Claims

1. An organic electroluminescent element comprising at least a light emitting layer containing an organic light emitting material placed between an anode and a cathode, wherein the element has, between the anode and the light emitting layer, at least a hole transporting layer containing a hole transporting material and an acceptor, and an electron injection restraining layer restraining the injection of electrons from the light emitting layer into the hole transporting layer, from the anode side, and/or, between the light emitting layer and the cathode, at least an electron transporting layer containing an electron transporting material and a donor, and a hole injection restraining layer restraining the injection of holes from the light emitting layer into the electron transporting layer, from the cathode side.

2. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the electron injection restraining layer and the light emitting layer are constituted by materials meeting the following formula (1)

$$|Ea^{(A)}| \geq |Ea^{(EBL)}| \text{ and/or } |Ea^{(EM)}| \geq |Ea^{(EBL)}| \quad (1)$$

wherein $Ea^{(A)}$ represents the electron affinity of an acceptor, $Ea^{(EBL)}$ represents the electron affinity of a material constituting the electron injection restraining layer, and $Ea^{(EM)}$ represents the electron affinity of a material constituting the light emitting layer.

3. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the hole injection restraining layer and the light emitting layer are constituted by materials meeting the following formula (2)

$$|Ip^{(D)}| \leq |Ip^{(HBL)}| \text{ and/or } |Ip^{(EM)}| \leq |Ip^{(HBL)}| \quad (2)$$

wherein, $Ip^{(D)}$ represents the ionization potential of a donor, $Ip^{(HBL)}$ represents the ionization potential of a material constituting the hole injection restraining layer, and $Ip^{(EM)}$ represents the ionization potential of a material constituting the light emitting layer.

4. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the electron injection restraining layer is constituted by the hole transporting material.

5. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the hole injection restraining layer is constituted by the electron transporting material.

6. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the thickness of the electron injection restraining layer is thinner than 30 nm.

7. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the thickness of the hole injection restraining

layer is thinner than 30 nm.

8. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the acceptor is a compound having a cyano group.
9. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the donor is a compound having an aromatic tertiary amine as the skeleton or a condensed polycyclic compound.
10. An organic electroluminescent element according to claim 1 wherein the organic electroluminescent element are selected from following constitutions:
 - (1) anode/hole transporting layer/electron injection restraining layer/light emitting layer/cathode,
 - (2) anode/hole transporting layer/electron injection restraining layer/light emitting layer/electron transporting layer/cathode,
 - (3) anode/light emitting layer/hole injection restraining layer/electron transporting layer/cathode,
 - (4) anode/hole transporting layer/light emitting layer/hole injection restraining layer/electron transporting layer/cathode and
 - (5) anode/hole transporting layer/electron injection restraining layer/light emitting layer/hole injection restraining layer/electron transporting layer/cathode.
11. A method of producing the organic electroluminescent element described in claim 1 comprising forming each of the anode, the hole transporting layer, the electron injection restraining layer, the light emitting layer, the hole injection restraining layer, the electron transporting layer, and the cathode by a vacuum film-forming method.
12. An electroluminescent element comprising a light-emitting layer disposed between an anode and a cathode, wherein the element further comprises one or both of:
 - a) disposed between the anode and the light-emitting layer, a hole transporting layer containing a hole transporting material and an acceptor, and an electron injection restraining layer restraining the injection of electrons from the light emitting layer into the hole transporting layer; and
 - b) disposed between the cathode and the light-emitting layer, an electron transporting layer containing an electron transporting material and a donor, and a hole injection restraining layer restraining the injection of holes from the light emitting layer into the electron transporting layer.

Fig.1

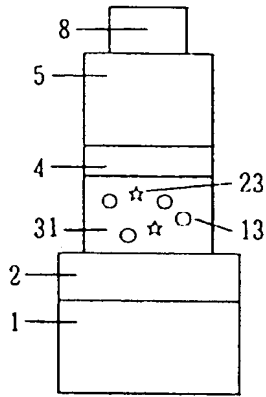


Fig.2

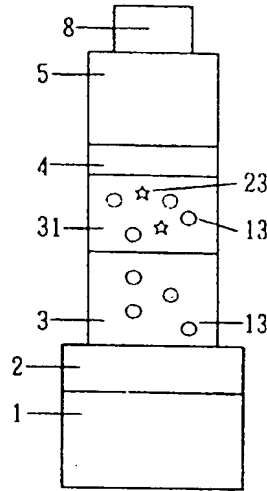


Fig.3

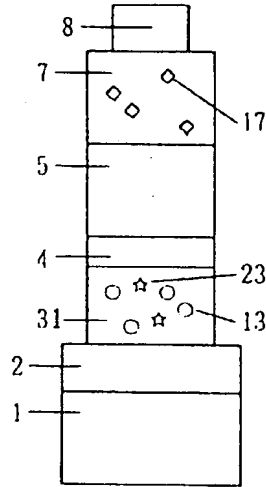


Fig.4

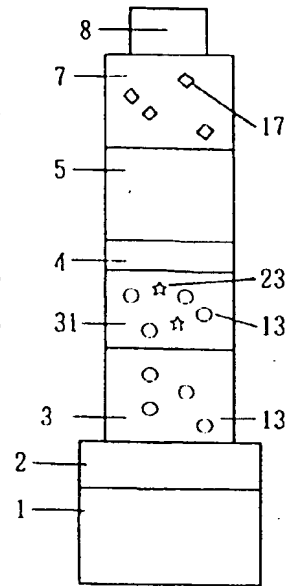


Fig.5

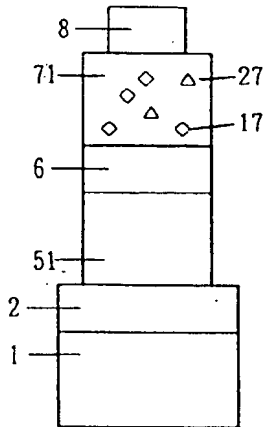


Fig.6

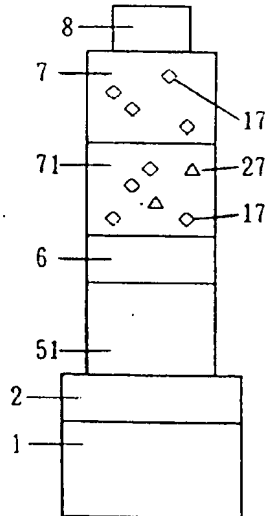


Fig.7

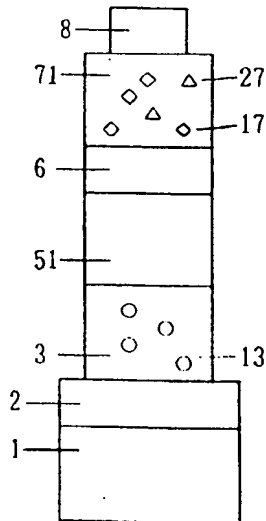


Fig.8

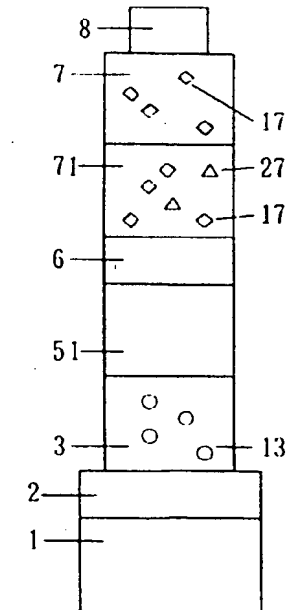


Fig.9

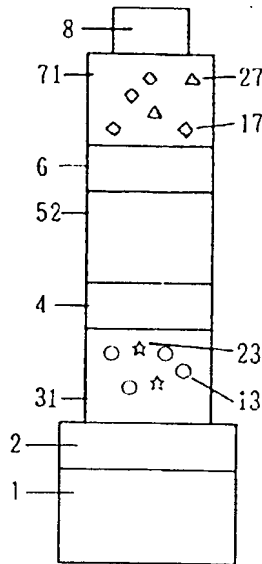


Fig.10

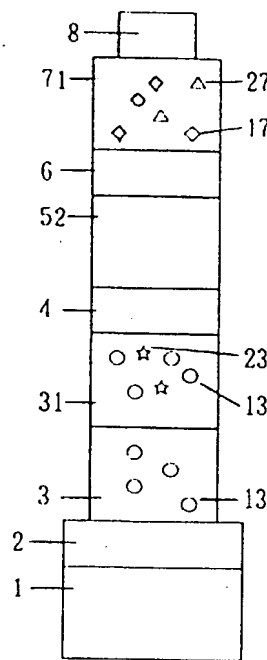


Fig.11

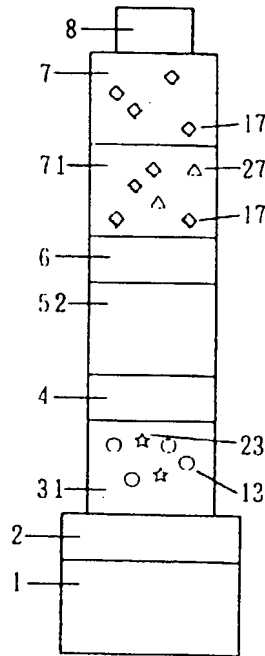


Fig.12

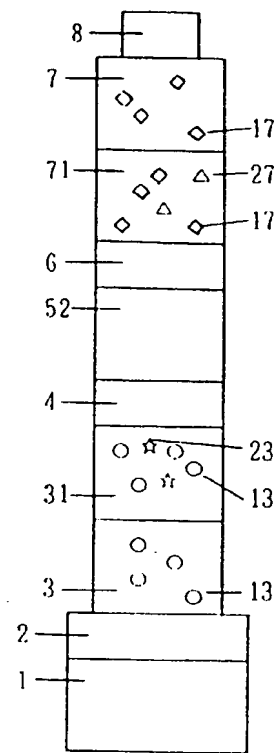


Fig.13

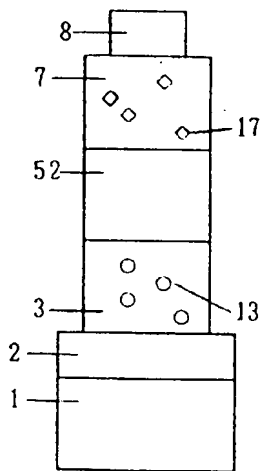
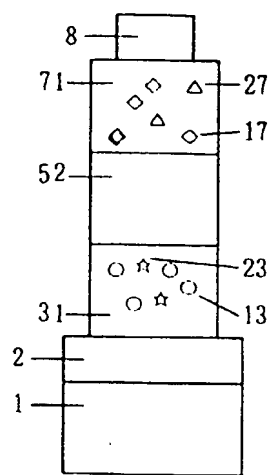


Fig.14



PA04-166
reference(5)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-196140

(P2000-196140A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	A
33/22		33/22	A
			C
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 19 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-373865

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 藤田 悦昌

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 小倉 隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

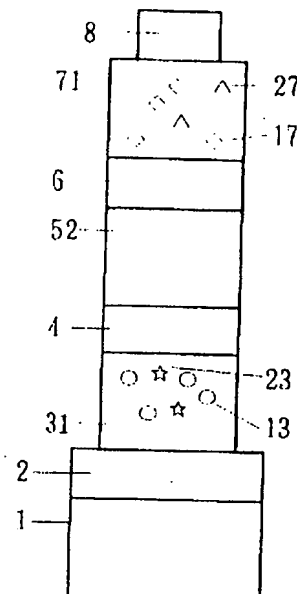
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子とその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高輝度発光可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題とする。

【解決手段】 基板1側から、陽極2、アクセプター23がドーブされた正孔輸送層31、電子の注入を抑制する電子注入抑制層4、発光層52、正孔の注入を抑制する正孔注入抑制層6、ドナー17がドーブされた電子輸送層71及び陰極8とから構成される有機エレクトロルミネッセンス素子により上記課題を解決する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と陰極により挟持された少なくとも有機発光材料を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも陽極と発光層の間で陽極側から、少なくとも正孔輸送材料とアクセプターを含有する正孔輸送層と、発光層から正孔輸送層への電子の注入を抑制する電子注入抑制層とを有するか、

$$|E_a(A)| \geq |E_a(EBL)| \text{ かつ } |E_a(EM)| \geq |E_a(EBL)| \quad (1)$$

(式中、 $E_a(A)$ はアクセプターの電子親和力、 $E_a(EBL)$ は電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力、 $E_a(EM)$ は発光層を構成する材料の電子親和力) を満たす材料から構成される請求項1

$$|I_p(D)| \leq |I_p(HBL)| \text{ かつ } |I_p(EM)| \leq |I_p(HBL)| \quad (2)$$

又は2に記載の素子。
(式中、 $I_p(D)$ はドナーのイオン化ポテンシャル、 $I_p(HBL)$ は正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポテンシャル、 $I_p(EM)$ は発光層を構成する材料のイオン化ポテンシャル) を満たす材料から構成される請求項1

又は2に記載の素子。
【請求項4】 電子注入抑制層が、前記正孔輸送材料より構成される請求項1～3のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 正孔注入抑制層が、前記電子輸送材料より構成される請求項1～4のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 電子注入抑制層が、30nmより薄い請求項1～5のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 正孔注入抑制層が、30nmより薄い請求項1～6のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 アクセプターが、シアノ基を有する化合物である請求項1～7のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 ドナーが、芳香族3級アミンを骨格に有する化合物であるか又は、縮合多環化合物である請求項1～8のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造法であって、陽極、正孔輸送層、電子注入抑制層、発光層、正孔注入抑制層、電子輸送層及び陰極が、真空成膜プロセスにより形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）とその製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、ディスプレイ等に用いられる有機EL素子とその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高度情報化に伴い、CRTよりも

又は発光層と陰極の間で発光層側から、少なくとも電子輸送材料とドナーを含有する電子輸送層と、発光層から電子輸送層への正孔の注入を抑制する正孔注入抑制層とを有すること特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 電子注入抑制層及び発光層が、下記式(1)

す材料から構成される請求項1に記載の素子。

【請求項3】 正孔注入抑制層及び発光層が、下記式(2)

薄く、低消費電力、軽量の表示素子としてフルカラーフラットディスプレイへのニーズが高まっている。この種の表示素子としては、非自発光型の液晶ディスプレイ(LCD)、自発光型のプラズマディスプレイ(PDP)及びELディスプレイ等が知られている。

【0003】 上記表示素子の内、ELディスプレイは、その発光励起機構及び構成材料の違いから、(1) 発光層内での電子や正孔の局所的な移動により発光層を構成する材料（発光材料）を励起し、交流電界で発光する真性EL素子と、(2) 電極からの電子と正孔の注入とその発光層内での再結合により発光材料を励起し、直流電界で発光する電荷注入型EL素子の2つに分けられる。

【0004】 上記(1)の真性EL素子には、一般に無機物からなる発光材料が用いられ、(2)の注入型ELの発光素子には、一般に有機物からなる発光材料が用いられる。つまり、真性EL素子＝無機EL素子であり、電荷注入型EL素子＝有機EL素子の関係が成り立つ。これらの中でも特に有機EL素子を用いたディスプレイは、自発光型であること、低消費電力化がはかれること、発光色が多様であること等の特徴を有するため、非常に注目を集めている。

【0005】 従来、有機EL素子の構成例として、図13に示す3層構造をもつものがよく知られている(Appl. Phys. Lett. 56(9), 26 February, 1990)。図13に示す従来の有機EL素子は、ガラスのような透明基板上1上に、インジウムスズ酸化物(ITO)のような仕事関数の大きな電極材料よりなる陽極2、正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3、発光層52、電子輸送材料17を含有する電子輸送層7、Mg/Agのような仕事関数の小さな電極材料よりなる陰極8が順次積層された構成になっている。この有機EL素子は、電極2及び8間に電圧を印加して、発光層52内に電子及び正孔を注入し、発光層内で形成される電子-正孔対の再結合エネルギーを蛍光又は燐光として放出させることにより発光する。このような有機EL素子の製造法としては、基板上に有機EL素子を構成する有機材料を真空中で加熱昇華させて成膜する真空蒸着法のようなドライプロセスや、有機材料を液面上に展開し、これを基板上に移し取

るラングミュアープロセツト法（LB法）及び有機材料を溶媒に溶解して溶液を作製し、この溶液を基板上に滴下してスピコートするスピコート法等のウェットプロセスが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、有機EL素子における各有機層（正孔輸送層、発光層及び電子輸送層）に用いられる色素は、可視光域から紫外域に吸収端を持つことから、そのバンドギャップは1.5 eV以上あり、室温において各有機層内部にキャリアはほとんど存在しない。また、色素中を移動するキャリアの移動度は一般的に小さい。これらの理由より、有機層の電気的抵抗は非常に高い。有機層の高抵抗特性は、素子の電圧降下とジュール熱発生の原因になり、更にこの原因により発光効率及び寿命が低下するという問題を生じる。この問題を解決する方法として、特開平4-2907076号公報（図14）に示されるように、正孔輸送層中にアクセプター23を、電子輸送層中にドナー27をドーピングすることにより、熱平衡状態における正孔輸送層と電子輸送層内のキャリアの濃度を上げることで、有機層の導電率を向上させる方法が提案されている。

【0007】しかしながら、上述した方法では、有機層の導電率は改善できるが、キャリアの閉じ込めが十分には行えない。その結果、発光効率が低下したり、逆バイアスでのリーク電流の増加に伴い整流特性が悪化する等の問題があった。以上のように有機EL素子は、次世代のフルカラーフラットパネルディスプレイ素子としての可能性を強く示唆しているが、実際の素子の作製においては解決しなければならない課題を抱えている。本発明は上記課題を鑑みなされたものであり、有機層を低抵抗化し、かつ、高い発光効率をもつ電気光学的特性に優れた構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することをその目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、陽極と陰極により挟持された少なくとも有機発光材料を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも陽極と発光層の間で陽極側から、少なくとも正孔輸送材料とアクセプターを含有する正孔輸送層と、発光層から正孔輸送層への電子の注入を抑制する電子注入抑制層とを有するか、又は発光層と陰極の間で発光層側から、少なくとも電子輸送材料とドナーを含有する電子輸送層と、発光層から電子輸送層への正孔の注入を抑制する正孔注入抑制層とを有すること特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。更に本発明によれば、上記有機エレクトロルミネッセンス素子の製造法であって、陽極、正孔輸送層、電子注入抑制層、発光層、正孔注入抑制層、電子輸送層及び陰極が、真空成膜プロセスにより形成されることを

特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について説明する。まず、有機EL素子には、例えば以下のような構成が挙げられる。

(A) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

(B) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(C) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

上記構成の内、(A)及び(C)の有機EL素子において、正孔輸送層にアクセプターをドーピングすることにより、熱平衡状態での正孔輸送層のキャリア濃度が上がり、その結果、正孔輸送層の導電率が向上する。このため素子の低抵抗化が図れる。しかし、順バイアス印加時においては、一般にアクセプターの電子親和力の大きさは、正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料のそれより大きいので、電子を発光層中に閉じ込める役目を果たす正孔輸送層と発光層とのエネルギー障壁の大きさが小さくなる。このため、電子を発光層中に効率よく閉じ込めることができず、電子と正孔の再結合確率が低下し、その結果、発光効率が低下することとなる。

【0010】これを解決するため、本発明では、電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層の間に設けている。この電子注入抑制層により、正孔輸送層と発光層が直接接触したときよりも、電子を発光層中に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の大きさを高くすることができる。そのため、電子を発光層中に効果的に閉じ込めることが可能となり、アクセプターを正孔輸送層にドーピングしているにもかかわらず、高い発光効率を得ることができる。また、逆バイアス印加時においては、アクセプターの電子親和力の大きさは、正孔輸送材料のそれより大きいので、陽極からアクセプターにより容易に電子が注入される。また、アクセプターから発光層へより容易に電子が注入されることによりリーク電流が増加する。これに対して、本発明のように電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層の間に設けることで、電子の発光層への注入を抑制することが可能となるので、リーク電流を抑えることが可能となる。

【0011】つまり、低抵抗化と高発光効率を兼ね備え、かつ、整流特性の優れた有機EL素子を実現することができる。電子注入抑制層としては、公知の正孔輸送材料を用いることができる。より好ましくは、より効果的に電子を発光層中で閉じ込めるために、電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力 E_a (EBL)、アクセプターの電子親和力 E_a (A) 及び発光層を構成する材料（有機発光材料）の電子親和力 E_a (EM)が、下記関係式

(1) を満たすことが好ましい。

【0012】

$$|E_a(A)| \geq |E_a(EBL)| \text{ かつ } |E_a(EM)| \geq |E_a(EBL)| \quad (1)$$

【0013】ここで、アクセプターの電子親和力の大きさ ($|E_a(A)|$) が、発光材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EM)|$) より小さい時は ($|E_a(A)| < |E_a(EM)|$)、電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EBL)|$) が、上記の式のうち前者の関係を満たすことが重要となる。一方、アクセプターの電子親和力の大きさ ($|E_a(A)|$) が、発光材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EM)|$) より大きい時は ($|E_a(A)| > |E_a(EM)|$)、電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EBL)|$) が、上記の式のうち後者の関係を満たすことが重要となる。更に、アクセプターの電子親和力の大きさ ($|E_a(A)|$) と発光材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EM)|$) が等しいときは ($|E_a(A)| = |E_a(EM)|$)、電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EBL)|$) が、上記の式の両者の関係を満たすことが重要となる。また、有機EL素子に用いる材料の種類を少なくすれば、材料コストをより削減できるため、電子注入抑制層を構成する材料に正孔輸送層に用いる正孔輸送材料と同一のものをを用いることが好ましい。

【0014】更に、電子注入抑制層の厚さは、30nmより薄いことが好ましい。厚さが30nm以上だと、電子注入抑制層が抵抗として作用し、アクセプターをドープすることによる正孔輸送層側の導電率の向上が顕著に現れなくなるためである。なお、電子注入抑制層の厚さは、5～20nmであることがより好ましい。次に、上記構成の内、(A)及び(B)の有機EL素子において、電子輸送層にドナーをドープすることにより、熱平衡状態での電子輸送層のキャリア濃度が上がり、その結果、電子輸送層の導電率が向上する。このため素子の低抵抗化が図れる。しかし、順バイアス印加時においては、一般にドナーのイオン化ポテンシャルの大きさは、電子輸送層に含まれる電子輸送材料のそれより小さいの

$$|I_p(D)| \leq |I_p(HBL)| \text{ かつ } |I_p(EM)| \leq |I_p(HBL)| \quad (2)$$

【0018】ここで、ドナーのイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(D)|$) が、発光材料のイオン化ポテンシャル ($|I_p(EM)|$) より大きい時は ($|I_p(D)| > |I_p(EM)|$)、正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(HBL)|$) が、上記の式のうち前者の関係を満たすことが重要となる。一方、ドナーのイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(D)|$) が、発光材料のイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(EM)|$) より小さい時は ($|I_p(D)| < |I_p(EM)|$)、正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(HBL)|$) が、上記の式のうち後者の関係を満たすことが重要となる。更に、ドナーのイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(D)|$) と発光材料のイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(EM)|$) が等しい時は ($|I_p(D)| = |I_p(EM)|$)、正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポ

で、正孔を発光層中に閉じ込める役目を果たす発光層と電子輸送層とのエネルギー障壁の大きさが小さくなる。このため、正孔を発光層中に効果的に閉じ込めることができず、電子と正孔の再結合確率が低下し、その結果、発光効率が低下することとなる。

【0015】これを解決するため、本発明では、正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層の間に設けている。この正孔注入抑制層により、電子輸送層と発光層が直接接触したときよりも、正孔を発光層中に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の大きさを高くすることができる。そのため、正孔を発光層中に効果的に閉じ込めることが可能となり、ドナーを電子輸送層にドープしているにもかかわらず、高い発光効率を得ることができる。また、逆バイアス印加時においては、ドナーのイオン化ポテンシャルの大きさは、電子輸送材料のそれより小さいので、陰極からドナーにより容易に正孔が注入される。また、ドナーから発光層へより容易に正孔が注入されることによりリーク電流が増加する。

【0016】これに対して、本発明のように正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層の間に設けることで、正孔の発光層への注入を抑制することが可能となるのでリーク電流を抑えることが可能となる。つまり、低抵抗化と高発光効率を兼ね備え、かつ、整流特性の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる。正孔注入抑制層としては、公知の電子輸送材料が用いることができる。より好ましくは、より効果的に正孔を発光層中で閉じ込めるために、正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポテンシャル $I_p(HBL)$ 、ドナーのイオン化ポテンシャル $I_p(D)$ 及び発光材料のイオン化ポテンシャル $I_p(EM)$ が、下記関係式(2)を満たすことが好ましい。

【0017】

テンシャルの大きさ ($|I_p(HBL)|$) が、上記の式の両者の関係を満たすことが重要となる。

【0019】また、有機EL素子に用いる材料の種類を少なくすれば、材料コストを削減できるため、正孔注入抑制層を構成する材料に電子輸送層に用いる電子輸送材料と同一のものをを用いることが好ましい。また、正孔注入抑制層の厚さは、30nmより薄いことが好ましい。厚さが30nm以上だと、正孔注入抑制層が抵抗として作用し、ドナーをドープすることによる電子輸送層側の導電率の向上が顕著に現れなくなるためである。なお、正孔注入抑制層の厚さは、5～20nmであることがより好ましい。

【0020】より具体的には、本発明の有機EL素子には、例えば以下のような構成が挙げられる。

(1) 陽極／正孔輸送層／電子注入抑制層／発光層／陰極

(2) 陽極／正孔輸送層／電子注入抑制層／発光層／電子輸送層／陰極

(3) 陽極／発光層／正孔注入抑制層／電子輸送層／陰極

(4) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔注入抑制層／電子輸送層／陰極

(5) 陽極／正孔輸送層／電子注入抑制層／発光層／正孔注入抑制層／電子輸送層／陰極

【0021】以下、図1～12を参照して説明する。なお、上記構成(1)には図1及び図2が、構成(2)には図3及び図4が、構成(3)には図5及び図6が、構成(4)には図7及び図8が、構成(5)には図9～図12がそれぞれ含まれる。

【0022】まず、図1は本発明の第1の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図1の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層5と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層31、電子注入抑制層4及び発光層5は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。透明基板1は、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムやシート、石英板、ガラス板等からなる基板を用いることができる。

【0023】陽極2を構成する材料としては、正孔をより効率よく正孔輸送層へ注入する観点から、仕事関数の大きな材料を選択することが好ましい。具体的には、インジウム錫酸化物(ITO)、 SnO_2 等の金属酸化物、Auのような金属を用いることができる。ここで前者は例えば塗布焼成法により、後者はスパッタリング、真空蒸着法等によって形成することができる。

【0024】正孔輸送層31は、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有している。この正孔輸送層31は、正孔輸送材料13とアクセプター23のみから構成されてもよいし、他に添加剤を含有してもよい。また、高分子化合物もしくは無機化合物中に、正孔輸送材料13とアクセプター23を分散させた構成を有していてもよい。ここで、正孔輸送材料13としては、公知の材料をいずれも使用することができる。具体的には、p型水素化アモルファスシリコン、p型水素化アモルファス炭化シリコン、p型硫化亜鉛、p型セレン化亜鉛等の無機化合物、もしくは、 N 、 N' -ビス(3-メチルフェニル)- N 、 N' -ビス(フェニル)-ベンジジン、 N 、 N' -ジ(ナフチレン-1-イル)- N 、 N' -ビジフェニル-ベンジジン等の芳香族アミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、キナクリドン系化合物、フタロシアニン系化合物等の低分子材料や、ポリビニルカルbazolのような正孔輸送高分子、ポリ-p-フェニレンビニレンのような π 共役系高分子、ポリシランのような σ 共役高分子材料の有機化合物を用いること

ができる。

【0025】一方、アクセプター23としては、Au、Pt、W、Ir、POCl₃、AsF₆、Cl、Br、I等の無機材料、TCNQ(7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)、TCNQF₄(テトラフルオロテトラシアノキノジメタン)、TCNE(テトラシアノエチレン)、HCNB(ヘキサシアノブタジエン)、DDQ(ジシクロジシアノベンゾキノン)等のシアノ基を有する化合物、TNF(トリニトロフルオレノン)、DNF(ジニトロフルオレノン)等のニトロ基を有する化合物、フルオラニル、クロラニル、ブロマニル等の有機材料が挙げられる。この内、TCNQ、TCNQF₄、TCNE、HCNB、DDQ等のシアノ基を有する化合物がより好ましい。

【0026】なお、正孔輸送材料に対するアクセプターの添加割合($\eta(\text{A})/\eta(\text{HTM})$)は、1~20wt%であることが好ましい。正孔輸送層31は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0027】電子注入抑制層4を構成する材料には、上述した正孔輸送材料13を用いることができる。電子注入抑制層4は、正孔輸送材料13のみから構成されてもよいし、無機材料や、高分子のような有機材料中に正孔輸送材料13が分散した構成を有していてもよい。電子注入抑制層4は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。発光層5は、陽極2から正孔輸送層31、電子注入抑制層4を介して移動した正孔と、陰極8から注入した電子との再結合によって放出されるエネルギーにより発光する。発光層5は、発光材料のみから構成されてもよいし、無機材料や、高分子のような有機材料中に発光材料が分散した構成を有していてもよい。

【0028】発光材料としては、公知の材料をいずれも使用することができる。より具体的には、芳香族ジメチリデン化合物、オキサジアゾール化合物等の蛍光性有機材料、アゾメチン亜鉛錯体、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の蛍光性有機金属化合物、ポリ-p-フェニレンビニレンのような高分子等を用いることができる。更に、必要に応じて、クマリン系色素、ピリジン系色素、ローダミン系色素、アクリジン系色素や、フェノキサゾン、DCM(4-(ジシアノメチレン)-2-(メチル)-6-(4-ジメチルアミノステリル)-4-ピラン)、キナクリドン、ルブレン等の蛍光性色素をドーブしてもよい。発光層5は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。陰極8を構成する材料としては、電子の発光層への注入の観点から、仕事関数の小さ

な材料を選択することが好ましい。具体的には、アルミニウムのような金属、マグネシウム-銀、リチウム-アルミニウム等の合金、マグネシウムと銀、フッ化リチウムとアルミニウム等の複合膜を用いることができる。陰極8は、スパッタリング、真空蒸着法等によって形成することができる。

【0029】次に、図2は本発明の第2の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図2の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層5と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3及び31、電子注入抑制層4、発光層5は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。

【0030】第2の実施の形態による透明基板1、陽極2、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層5及び陰極8の各層を構成する材料は、第1の実施の形態と同様の材料を使用することができる。正孔輸送層3は、少なくとも正孔輸送材料13を含有している。この正孔輸送層3は、正孔輸送材料13のみから構成されてもよいし、他に添加剤を含有してもよい。また、高分子化合物もしくは無機化合物中に、正孔輸送材料13を分散させた構成を有していてもよい。ここで、正孔輸送層3に含まれる正孔輸送材料13としては、上記第1の実施の形態で述べた、正孔輸送層31に含まれる正孔輸送材料13をいずれも使用することができる。正孔輸送層3は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0031】図3は本発明の第3の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図3の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層5と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層5、電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。

【0032】第3の実施の形態による透明基板1、陽極2、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層5及び陰極8の各層を構成する材料は、第1の実施の形態と同様の材料を使用することができる。また、電子輸送層7は、少なくとも電子輸送材料17を含有している。この電子輸送層7は、電子輸送材料17のみから構成されてもよいし、他に添加剤を含有してもよい。また、高分子化合物もしくは無機化合物中に、電子輸送材料17を分散させた構成を有していてもよい。

【0033】ここで、電子輸送材料17としては、公知の材料をいずれも使用することができる。具体的には、

n型水素化アモルファスシリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等の無機化合物、もしくは、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体のような金属錯体化合物、トリアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、シロール系化合物等の有機化合物を用いることができる。電子輸送層7は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0034】図4は本発明の第4の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図4の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層5と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3及び31、電子注入抑制層4、発光層5及び電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第4の実施の形態による透明基板1、陽極2、正孔輸送層3及び31、電子注入抑制層4、発光層5、電子輸送層7、陰極8の各層を構成する材料は、第1～3の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0035】図5は本発明の第5の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図5の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、発光層51と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、陰極8とを備えている。ここで、発光層51、正孔注入抑制層6、電子輸送層71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。また、第5の実施の形態による透明基板1、陽極2及び陰極8の各層を構成する材料は、第1の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0036】ここで、発光層51は、陽極2から注入した正孔と、陰極8から電子輸送層71、正孔注入抑制層6を介して移動した電子との再結合によって放出されるエネルギーにより発光する。発光層51は、発光材料のみから構成されてもよいし、無機材料もしくは、高分子のような有機材料中に発光材料が分散させた構成を有していてもよい。発光材料としては、公知の材料をいずれも使用することができる。より具体的には、ジフェニルエチレン誘導体、ビニルアントラセン誘導体、トリフェニルアミン誘導体等を用いることができる。更に、必要に応じて、クマリン系色素、ピリジン系色素、ローダミン系色素、アクリジン系色素や、フェンキザゾン、DCM、キナクリドン、ルブレン等の蛍光性色素をドーピングしてもよい。発光層51は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0037】また、正孔注入抑制層6は、上記第3の実施の形態で示した電子輸送材料17を用いることができる。また、正孔注入抑制層6は、電子輸送材料17のみから構成されてもよいし、無機材料もしくは高分子のような有機材料中に電子輸送材料17を分散させた構成を有していてもよい。正孔注入抑制層6は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。また、電子輸送層71は、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有している。この電子輸送層71は、電子輸送材料17とドナーのみから構成されてもよいし、他に添加剤を含有してもよい。また、高分子化合物もしくは無機化合物中に、電子輸送材料17とドナーを分散させた構成を有していてもよい。ここで、電子輸送材料17としては、上記第3の実施の形態で示したものをいずれも使用することができる。

【0038】一方、ドナー27としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Al、Ag、Cu、In等の無機材料、アニリン類、フェニレンジアミン類、ベンジジン類(N, N, N', N'-テトラフェニルベンジジン、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)-ベンジジン、N, N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ジフェニル-ベンジジン等)、トリフェニルアミン類(トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(N, N'-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン等)、トリフェニルジアミン類(N, N'-ジ(4-メチル-フェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン)等の芳香族3級アミンを骨格にもつ化合物、ピレン、ペリレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等の縮合多環化合物(ただし、縮合多環化合物は置換基を有してもよい)、TTF(テトラチアフルバレン)類等の有機材料がある。この内、芳香族3級アミンを骨格にもつ化合物、縮合多環化合物がより好ましい。なお、電子輸送材料に対するドナーの添加割合($\eta(D)/\eta(ETM)$)は、1~20wt%であることが好ましい。電子輸送層71は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスやスピンコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0039】図6は本発明の第6の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図6の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、発光層51と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8と

を備えている。ここで、発光層51、正孔注入抑制層6、電子輸送層7及び71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。また、第6の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第3、第5の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0040】図7は本発明の第7の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図7の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、発光層51と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3、発光層51、正孔注入抑制層6、電子輸送層71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第7の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第2、第5の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0041】図8は本発明の第8の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図8の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、発光層51と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3、発光層51、正孔注入抑制層6、電子輸送層71、電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第8の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第2、第3、第5の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0042】図9は本発明の第9の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図9の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層52と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3'、電子注入抑制層4、発光層52、正孔注入抑制層6、電子輸送層71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第9の実施の形態による正孔輸送層31、電子注入抑制層4、正孔注入抑制層6、電子輸送層71の各層を構成する材料は、第1、第5の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0043】ここで、発光層52は、陽極2から正孔輸送層31及び電子注入抑制層4を介して移動した正孔と、陰極8から電子輸送層71及び正孔注入抑制層6を介して移動した電子との再結合によって放出されるエネルギーにより発光するものである。また、発光層52は、発光材料のみから構成されてもよいし、無機材料もしくは高分子のような有機材料中に、発光材料を分散さ

れた構成を有していてもよい。発光材料としては、第1及び第5の実施の形態と同様の発光材料を用いることができる。また、必要に応じて、第1及び第5の実施の形態と同様の蛍光性色素をドーブしてもよい。発光層52は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0044】図10は本発明の第10の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図10の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層52と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層52、正孔注入抑制層6、電子輸送層71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。図10の実施の形態による各層を構成する材料は第1、第2、第5、第9の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0045】図11は本発明の第11の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図11の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層52と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層52、正孔注入抑制層6、電子輸送層71、電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第11の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第3、第5、第9の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0046】図12は本発明の第12の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図12の有機EL素子は、透明電極1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層52と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層52、正孔注入抑制層6、電子輸送層71、電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第12の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第2、第3、第5、第9の実施の形態と同様の材料を使用することが

できる。

【0047】なお、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層が陽極と陰極により挟持されている3層構造を有する有機EL素子においては、正孔輸送層の正孔輸送能力、もしくは、電子輸送層の電子輸送能力の低いほうの層が、素子としての抵抗を支配してしまう。このため、正孔輸送層の正孔輸送能力の低い場合は、正孔輸送層にアクセプターを、電子輸送層の電子輸送能力が低い場合は、電子輸送層にドナーをドーブすることで素子としての抵抗を低減することができる。特に、正孔輸送層と電子輸送層の両方の層にそれぞれアクセプターとドナーをドーブしたほうがよい。この場合、正孔輸送層にアクセプターを、電子輸送層にドナーをドーブした素子の両方の効果を得ることができる。

【0048】

【実施例】更に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

(1) 正孔輸送層にアクセプターをドーブした場合

(1-1) 2層構造(正孔輸送層+発光層)を持つ有機EL素子の作製

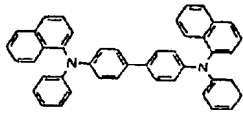
【0049】比較例1

面抵抗 $10\Omega/\square$ の50mm角のインジウムスズ酸化物(ITO)が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2mm幅のストライプにパターニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥させた。次にこの基板を抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、 1×10^{-4} Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用される。その後、正孔輸送層として、下記構造式(1)で示されるN、N'-ジ(ナフチレン-1-イル)-N、N'-ビジフェニルーベンジジン(以下、NPDと略す)を蒸着速度0.4nm/secで膜厚が100nmになるように基板上に積層した。

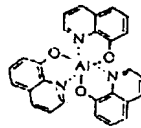
【0050】次に、発光層として、下記構造式(2)で示されるトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(以下、Alq3と略す)を蒸着速度0.2nm/secで膜厚が50nmになるように正孔輸送層上に積層した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度0.02nm/secで膜厚が1nmになるように発光層上に、Alを蒸着速度が0.6nm/secで膜厚が100nmになるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極からなる有機EL素子が得られた。

【0051】

【化1】



構造式 (1)



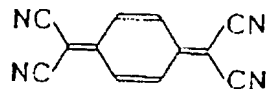
構造式 (2)

【0052】比較例2

正孔輸送層として、NPDと下記構造式(3)で示される7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(以下、TCNQと略す)をそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.004nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、比較例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0053】

【化2】



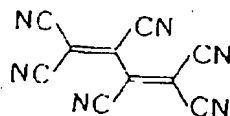
構造式 (3)

【0054】比較例3

正孔輸送層として、NPDと下記構造式(4)で示されるヘキサシアノブタジエン(以下、HCNBと略す)をそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.004nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、比較例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0055】

【化3】



構造式 (4)

【0056】実施例1及び2

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、NPDを蒸着速度0.4nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、それぞれ比較例2(実施例1)及び3(実施例2)と同様にして有機EL素子を得た。

(1-2) 3層構造(正孔輸送層+発光層+電子輸送層)を持つ有機EL素子の作製

【0057】比較例4

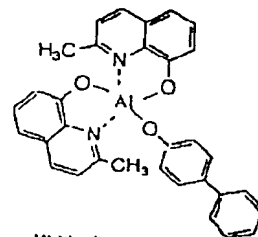
面抵抗10Ω/□の50mm角のインジウムスズ酸化物(ITO)が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2mm幅のストライプにパターンニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥させた。次にこの基板を抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、1×10⁻⁴Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用

される。その後、正孔輸送層として、NPDを蒸着速度0.4nm/secで膜厚が100nmになるように基板上に積層した。

【0058】次に、発光層として、下記構造式(5)で示されるビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(以下、BALqと略す。)を蒸着速度0.2nm/secで膜厚が20nmになるように正孔輸送層上に積層した。次に、電子輸送層として、Alq₃を蒸着速度0.2nm/secで膜厚が30nmになるように発光層上に積層した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度0.02nm/secで膜厚が1nmになるように発光層上に、Alを蒸着速度が0.6nm/secで膜厚が100nmになるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極からなる有機EL素子が得られた。

【0059】

【化4】



構造式 (5)

【0060】比較例5

正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.004nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、比較例4と同様にして有機EL素子を得た。

【0061】実施例3

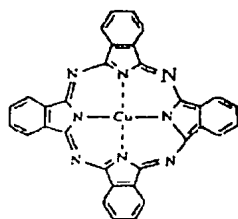
正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、NPDを蒸着速度0.4nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、比較例5と同様。

【0062】実施例4

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、下記構造式(6)で示される銅フタロシアニン(以下、CuPcと略す。)を蒸着速度0.4nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、比較例5と同様にして有機EL素子を得た。

【0063】

【化5】



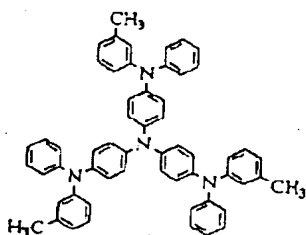
構造式〔6〕

【0064】実施例5

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、下記構造式〔7〕で示される4, 4' 4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(以下、MTDATAと略す。)を蒸着速度0.4nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、比較例5と同様にして有機EL素子を得た。

【0065】

【化6】



構造式〔7〕

【0066】実施例6

電子注入抑制層の膜厚が5nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0067】実施例7

電子注入抑制層の膜厚が20nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0068】実施例8

電子注入抑制層の膜厚が30nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0069】実施例9

正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.02nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0070】実施例10

正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.04nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0071】実施例11

正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.08nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0072】実施例12

第2の正孔輸送層としてCuPcを蒸着速度0.2nm/secで膜厚が15nmになるようにITOとNPDの間に積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。以下、表1に(1-1)、(1-2)で得られた素子の構成をまとめて示す。

【0073】

【表1】

	素子構成						電子注入 抑制層の 厚さ
	正孔 輸送 層	正孔 輸送 層	アブ ター	電子 注入 抑制層	発光 層	電子 輸送 層	
比較例1	—	NPD	—	—	Alq ₃	—	—
比較例2	—	NPD	TCNQ	—	Alq ₃	—	1
比較例3	—	NPD	HCNB	—	Alq ₃	—	1
実施例1	—	NPD	TCNQ	NPD	Alq ₃	—	10nm
実施例2	—	NPD	HCNB	NPD	Alq ₃	—	10nm
比較例4	—	NPD	—	—	BAIq	Alq ₃	—
比較例5	—	NPD	TCNQ	—	BAIq	Alq ₃	1
実施例3	—	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	10nm
実施例4	—	NPD	TCNQ	CuPc	BAIq	Alq ₃	10nm
実施例5	—	NPD	TCNQ	MTDATA	BAIq	Alq ₃	10nm
実施例6	—	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	5nm
実施例7	—	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	20nm
実施例8	—	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	30nm
実施例9	—	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	5
実施例10	—	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	10
実施例11	—	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	20
実施例12	CuPc	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	1

(*) $\eta_{\text{ext}} / \eta_{\text{int}}$

【0074】(1-3) 素子特性の測定

以上のようにして得られた素子に直流電圧を印加して、そのときの電流密度と輝度を同時に測定した。また、測定結果から発光効率を計算した。更に、イオン化ポテンシャル (I_p) (測定機器: AC-1 理研計器株式会社製) と、バンドギャップ (E_g) (測定機器: U-34

10形自立分光光度計日立株式会社製) を求め、そこから電子親和力 (E_a) を計算した。得られた電子親和力から電子を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さも計算した。その結果を表2に示す。

【0075】

【表2】

	電流密度100mA/cm ² での特性				電子親和力 (eV)				エネルギー障壁の高さ (eV) (*)
	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	正孔輸送材料	アクセプター	電子注入抑制層	発光材料	
比較例1	8.3	2800	2.8	緑色	2.38	—	—	3.10	0.72
比較例2	5.2	1500	1.5	緑色	2.38	3.21	—	3.10	-0.11
比較例3	6.0	1300	1.3	緑色	2.38	3.11	—	3.10	-0.01
実施例1	6.0	2600	2.6	緑色	2.38	3.21	2.38	3.10	0.72
実施例2	6.2	2500	2.5	緑色	2.38	3.11	2.38	3.10	0.72
比較例4	13.4	780	0.78	青色	2.38	—	—	3.03	0.65
比較例5	9.8	360	0.36	青色	2.38	3.21	—	3.03	-0.18
実施例3	10.6	700	0.70	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例4	10.4	200	0.20	青色	2.38	3.21	3.55	3.03	-0.52
実施例5	10.8	740	0.74	青色	2.38	3.21	2.11	3.03	0.92
実施例6	10.2	680	0.68	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例7	13.0	730	0.73	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例8	14.6	760	0.76	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例9	9.6	680	0.68	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例10	9.5	690	0.69	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例11	9.3	680	0.68	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例12	9.4	710	0.71	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65

(*) 電子を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さ

【0076】表2の結果を説明する。2層構造を持つ有機EL素子において、比較例1と比較例2及び3とを比較すれば、正孔輸送層にアクセプターをドーピングすることで一定電流値における印加電圧は低下するが、発光効率も低下してしまう問題が明確に示されている。次に、実施例1と比較例2、実施例2と比較例3を比較すれば、電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することができることが分かる。

【0077】また、3層構造を持つ有機EL素子において、比較例と比較例5を比較すれば、正孔輸送層にアクセプターをドーピングすることで一定電流値における印加電圧は低下するが、発光効率も低下してしまう問題が明確に示されている。次に、実施例3、実施例9～11及び実施例12と比較例5とを比較すれば、電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することができることが分かる。また、実施例3～5より、電子注入抑制層と発光層とのエネルギー障壁の高さが高いほど、電子の閉じ込めを効果的に行えるので、発光効率がよくなることが分かる。

【0078】また、実施例4と他の実施例を比較することにより、 $|E_a(A)| \geq |E_a(EBL)|$ かつ $|E_a(EM)| \geq |E_a(EBL)|$ の条件を満たす場合の方が、より発光効率が改善されることが分かる。次に、実施例6～8と実施例3を比較することにより、電子注入抑制層の膜厚が薄い方が、一定電流値における印加電圧を増加させず、アクセプターをドーピングした効果をより得られることが分かる。

(2) 電子輸送層にドナーをドーピングした場合

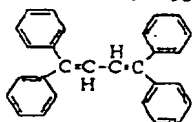
(2-1) 2層構造(発光層+電子輸送層)を持つ有機EL素子の作製

【0079】比較例6

面抵抗10Ω/□の50mm角のインジウムスズ酸化物(ITO)が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2mm幅のストライプにパターンニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥を行った。次にこの基板を抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、 1×10^{-4} Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用される。その後、発光層として、下記構造式(8)で

示される1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン（以下、TPBと略す）を蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が50 nmになるように基板上に積層した。

【0080】次に、電子輸送層として、下記構造式（9）で示される2-（4-*t*-ブチルフェニル）-5-（4-ビフェニリル）-1, 3, 4-オキサゾール（以下、*t*Bu-PBDと略す）を蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が50 nmになるように発光層上に積層



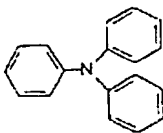
構造式（8）

【0082】比較例7

電子輸送層として、*t*Bu-PBDと下記構造式（10）で示されるトリフェニルアミン（以下、TPAと略す）をそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が50 nmになるように積層したこと以外は、比較例6と同様にして有機EL素子を得た。

【0083】

【化8】



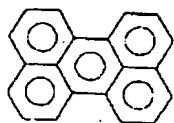
構造式（10）

【0084】比較例8

電子輸送層として、*t*Bu-PBDと下記構造式（11）で示されるペリレンをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が50 nmになるように積層したこと以外は、比較例と同様にして有機EL素子を得た。

【0085】

【化9】



構造式（11）

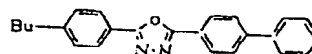
【0086】実施例13及び14

発光層と電子輸送層の間に、正孔注入抑制層として、*t*Bu-PBDを蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が10 nmになるように積層したこと以外は、比較例7（実施例13）及び8（実施例14）と同様にして有機EL素子を得た。

した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度0.02 nm/secで膜厚が1 nmになるように発光層上に、Alを蒸着速度が0.6 nm/secで膜厚が100 nmになるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、発光層、電子輸送層及び陰極からなる有機EL素子が得られた。

【0081】

【化7】



構造式（9）

（2-2）3層構造（正孔輸送層＋発光層＋電子輸送層）を持つ有機EL素子の作製

【0087】比較例9

面抵抗10 Ω/□の50 mm角のインジウムスズ酸化物（ITO）が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2 mm幅のストライプにパターンニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100 °Cにて1時間乾燥させた。次にこの基板を抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、1 × 10⁻⁴ Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用される。その後、正孔輸送層として、NPDを蒸着速度0.4 nm/secで膜厚が50 nmになるように基板上に積層した。次に、発光層として、BAIqを蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が20 nmになるように正孔輸送層上に積層した。

【0088】次に、電子輸送層として、Alq₃を蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が30 nmになるように発光層上に積層した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度0.02 nm/secで膜厚が1 nmになるように発光層上に、Alを蒸着速度が0.6 nm/secで膜厚が100 nmになるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極からなる有機EL素子が得られた。

【0089】比較例10

電子輸送層として、Alq₃とTPAをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、比較例9と同様にして有機EL素子を得た。

【0090】比較例11

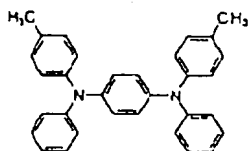
電子輸送層として、Alq₃とペリレンをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、比較例9と同様にして有機EL素子を得た。

【0091】比較例12

電子輸送層として、Alq₃ と下記構造式(12)で示されるN, N'-ジ-(4-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン(以下、MPPDと略す。)をそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.004nm/secで膜厚が30nmになるように積層したこと以外は、比較例9と同様にして有機EL素子を得た。

【0092】

【化10】



構造式(12)

【0093】実施例15~17

発光層と電子輸送層の間に、正孔注入抑制層として、Alq₃ を蒸着速度0.2nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、比較例10~12と同様にして有機EL素子を得た。

【0094】実施例18

発光層と電子輸送層の間に、正孔注入抑制層として、tBu-PBDを蒸着速度0.2nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、比較例10と同様にして有機EL素子を得た。

【0095】実施例19

正孔注入抑制層の膜厚が5nmになるように積層したこ

と以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0096】実施例20

正孔注入抑制層の膜厚が20nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0097】実施例21

正孔注入抑制層の膜厚が30nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0098】実施例22

電子輸送層として、Alq₃ とTPAをそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.02nm/secで膜厚が30nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0099】実施例23

電子輸送層として、Alq₃ とTPAをそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.04nm/secで膜厚が30nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0100】実施例24

電子輸送層として、Alq₃ とTPAをそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.08nm/secで膜厚が30nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。以下、表3に(2-1)、(2-2)で得られた素子の構成を示す。

【0101】

【表3】

	素子構成					ドレ 温度 (wt%) (*)	正孔注入 抑制層の 厚さ
	正孔 輸送 層	発光 層	正孔注入 抑制層	ドレ	電子輸送 層		
比較例6	—	TPB	—	—	LBu-PBD	—	—
比較例7	—	TPB	—	TPA	tBu-PBD	1	—
比較例8	—	TPB	—	ポリ	tBu-PBD	1	—
実施例13	—	TPB	LBu-PBD	TPA	tBu-PBD	1	10nm
実施例14	—	TPB	tBu-PBD	ポリ	tBu-PBD	1	10nm
比較例9	NPD	BAIq	—	—	Alq ₃	—	—
比較例10	NPD	BAIq	—	TPA	Alq ₃	1	—
比較例11	NPD	BAIq	—	ポリ	Alq ₃	1	—
比較例12	NPD	BAIq	—	MPPD	Alq ₃	1	—
実施例15	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	10nm
実施例16	NPD	BAIq	Alq ₃	ポリ	Alq ₃	1	10nm
実施例17	NPD	BAIq	Alq ₃	MPPD	Alq ₃	1	10nm
実施例18	NPD	BAIq	tBu-PBD	TPA	Alq ₃	1	10nm
実施例19	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	5nm
実施例20	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	20nm
実施例21	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	30nm
実施例22	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	5	10nm
実施例23	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	10	10nm
実施例24	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	20	10nm

(*) $\eta_{\text{ex}} / \eta_{\text{em}}$

【0102】(2-3) 素子特性の測定

以上のようにして得られた素子を、(1-3)の条件と同様にして各特性を測定した。その結果を表4に示す。

【0103】

【表4】

	電流密度100mA/cm ² での特性				イオン化ポテンシャル (eV)				エネルギー障壁の高さ (eV) (*)
	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	発光材料	正孔注入抑制層	ドナー材料	電子輸送材料	
比較例6	14.0	410	0.41	青色	5.69	-	-	5.89	0.20
比較例7	9.2	100	0.10	青色	5.69	-	5.52	5.89	-0.17
比較例8	10.1	91	0.09	青色	5.69	-	5.35	5.89	-0.34
実施例13	10.4	360	0.36	青色	5.69	5.89	5.52	5.89	0.20
実施例14	11.0	300	0.30	青色	5.69	5.89	5.35	5.89	0.20
比較例9	13.0	1000	1.0	青色	5.64	-	-	5.70	0.06
比較例10	6.4	420	0.42	青色	5.64	-	5.52	5.70	-0.12
比較例11	7.3	210	0.21	青色	5.64	-	5.35	5.70	-0.29
比較例12	6.5	440	0.44	青色	5.64	-	5.41	5.70	-0.23
実施例15	6.7	870	0.87	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例16	7.9	610	0.61	青色	5.64	5.70	5.35	5.70	0.06
実施例17	7.0	920	0.92	青色	5.64	5.70	5.41	5.70	0.06
実施例18	7.0	960	0.96	青色	5.64	5.89	5.52	5.70	0.25
実施例19	6.2	860	0.86	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例20	10.9	900	0.90	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例21	12.8	940	0.94	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例22	6.5	840	0.84	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例23	6.3	820	0.82	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例24	6.0	830	0.83	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06

(*) 正孔を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さ

【0104】表4の結果を説明する。2層構造を持つ有機EL素子において、比較例6と比較例7及び8とを比較すれば、電子輸送層にドナーをドーピングすることで一定電流値における印加電圧は低下するが、発光効率も低下してしまう問題が明確に示されている。次に、実施例13と比較例7、実施例14と比較例8を比較すれば、正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することができることが分かる。また、3層構造を持つ有機EL素子において、比較例9と比較例10～12とを比較することで、電子輸送層にドナーをドーピングすることで一定電流値における印加電圧は低下するが、発光効率も低下してしまう問題が明確に示されている。

【0105】次に、実施例15と比較例10、実施例16と比較例11、実施例17と比較例12、実施例22～24を比較すれば、正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することがで

きることが分かる。また、実施例15と実施例18より、正孔注入抑制層と発光層とのエネルギー障壁の高さが高いほど、正孔の閉じ込めを効果的に行えるので、発光効率がよくなることが分かる。

【0106】次に、実施例19～21と実施例15を比較することにより、正孔注入抑制層の膜厚が薄い方が、一定電流値における印加電圧を増加させず、ドナーをドーピングした効果をより得られることが分かる。

(3) 正孔輸送層にアクセプターを、電子輸送層にドナーをドーピングした場合

(3-1) 3層構造(正孔輸送層+発光層+電子輸送層)を持つ有機EL素子の作製

【0107】比較例13

面抵抗10Ω/□の50mm角のインジウムスズ酸化物(ITO)が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2mm幅のストライプにパターニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥を行った。次にこの基板を抵抗加

熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、 1×10^{-4} Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用される。その後、正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/sec 、 0.004 nm/sec で膜厚が 50 nm になるように基板上に積層した。

【0108】次に、発光層として、BAIqを蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 20 nm になるように正孔輸送層上に積層した。次に、電子輸送層として、Alq₃とTPAをそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/sec 、 0.004 nm/sec で膜厚が 30 nm になるように発光層上に積層した。最後に、LiF-AIからなる陰極を、LiFを蒸着速度 0.02 nm/sec で膜厚が 1 nm になるように発光層上に、Alを蒸着速度が 0.6 nm/sec で膜厚が 100 nm になるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極からなる有機EL素子が得られた。

【0109】実施例25

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、NPDを蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 10 nm になるように積層し、かつ、発光層と電子輸送層の間に、

正孔注入抑制層として、Alq₃を蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 10 nm になるように積層したこと以外は、比較例13と同様である。

【0110】実施例26

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、MTDATAを蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 10 nm になるように積層し、かつ、発光層と電子輸送層の間に、正孔注入抑制層として、tBu-PBDを蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 10 nm になるように積層したこと以外は、比較例13と同様にして有機EL素子を得た。

【0111】実施例27

正孔輸送層として、NPDとHCNBをそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/sec 、 0.004 nm/sec で膜厚が 50 nm になるように積層し、電子輸送層として、Alq₃とペリレンをそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/sec 、 0.004 nm/sec で膜厚が 30 nm になるように積層したこと以外は実施例25と同様にして有機EL素子を得た。以下、表5に(3-1)で得られた素子の構成を示す。

【0112】

【表5】

	素子構成							正孔輸送層の厚さ	電子注入抑制層の厚さ	正孔注入抑制層の厚さ	正孔注入抑制層の厚さ
	正孔輸送層	アクセラ	電子注入抑制層	発光層	正孔注入抑制層	アクセラ	電子輸送層				
比較例13	NPD	TCNQ	—	BAIq	—	TPA	Alq ₃	1	—	1	—
実施例25	NPD	TCNQ	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	10nm	1	10nm
実施例26	NPD	TCNQ	MTDATA	BAIq	tBu-PBD	TPA	Alq ₃	1	10nm	1	10nm
実施例27	NPD	HCNB	MTDATA	BAIq	tBu-PBD	ペリレン	Alq ₃	1	10nm	1	10nm

(*1) $\eta_{\text{ex}} / \eta_{\text{ITO}}$

(*2) $\eta_{\text{ex}} / \eta_{\text{ITO}}$

【0113】(3-2) 素子特性の測定

以上のようにして得られた素子を、(1-3)の条件と同様に各特性を測定した。その結果を表6に示す。

【0114】

【表6】

	電流密度100mA/cm ² での特性				電子親和力 (eV)			正孔輸送層の高さ (eV)	イオン化ポテンシャル (eV)			正孔輸送層の高さ (eV)
	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	アクセプター	電子注入抑制層	発光材料		発光材料	正孔注入抑制層	ドナー	
比較例13	4.0	360	0.38	青色	3.21	-	3.03	-0.13	5.64	-	5.52	-0.12
実施例25	4.5	820	0.82	青色	3.21	2.38	3.03	0.35	5.64	5.70	5.52	0.06
実施例26	4.4	870	0.87	青色	3.21	2.11	3.03	0.32	5.64	5.89	5.52	0.25
実施例27	4.7	500	0.60	青色	3.11	2.11	3.03	0.32	5.64	5.89	5.35	0.25

(※1) 電子を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さ

(※2) 正孔を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さ

【0115】表6の結果を説明する。3層構造を持つ有機EL素子において、実施例25～27と比較例13とを比較すれば、電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層との間、正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することができることが分かる。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、発光層とアクセプターがドーピングされた正孔輸送層との間に電子注入抑制層を設けるか、発光層とドナーがドーピングされた電子輸送層との間に正孔注入抑制層を設けるか、電子注入抑制層及び正孔注入抑制層を両層とも設けることで、優れた電気的特性（低抵抗、高発光効率）と、優れた整流特性（逆バイアス下でのリーク電流が小さい）とを有する有機EL素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図3】本発明の第3の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図4】本発明の第4の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図5】本発明の第5の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図6】本発明の第6の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図7】本発明の第7の実施の形態による有機エレクト

ロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図8】本発明の第8の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図9】本発明の第9の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図10】本発明の第10の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図11】本発明の第11の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

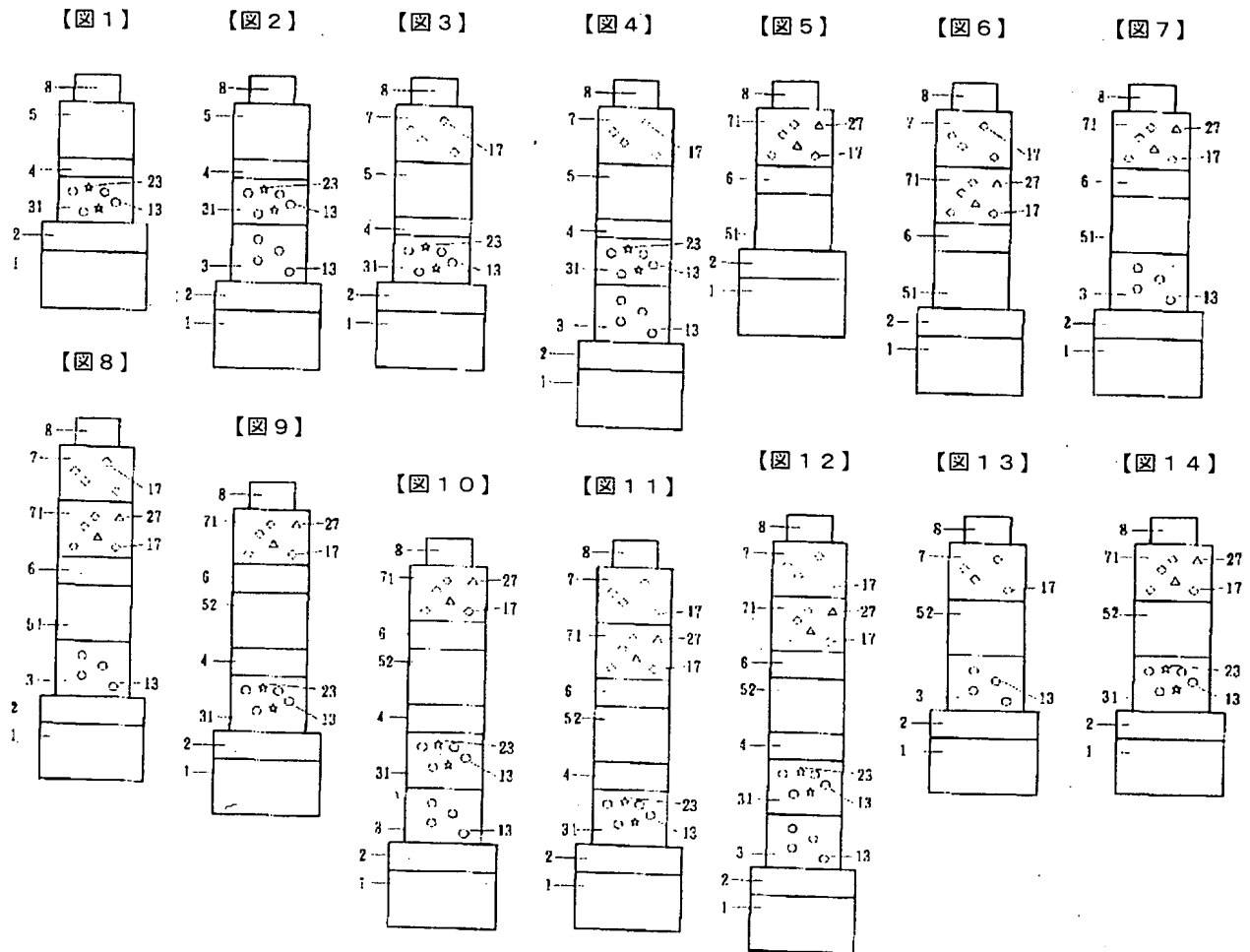
【図12】本発明の第12の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図13】従来の3層構造をもつ有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図14】従来のアクセプターとドナーをドーピングした有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極
- 3、31 正孔輸送層
- 4 電子注入抑制層
- 5、51、52 発光層
- 6 正孔注入抑制層
- 7、71 電子輸送層
- 8 陰極
- 13 正孔輸送材料
- 17 電子輸送材料
- 23 アクセプター
- 27 ドナー



フロントページの続き

(72) 発明者 河野 昭彦
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB01 AB03 AB05 CA01 CA02
CA05 CA06 CB01 DA00 DB03
EB00 FA01 FA03